



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

**"DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE MÁSSICA
EFETIVA DO ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO-DA-ÍNDIA
(*Eugenia caryophyllus*), EM CO₂ LÍQUIDO, A DIFERENTES
CONDIÇÕES DE PRESSÃO E TEMPERATURA"**

CACIANO PELAYO ZAPATA NOREÑA

Engenheiro de Alimentos (UNALM-PERU)

M. Sc. Tecnologia de Alimentos (UNALM-PERU)

Profa. Dra. M. Angela de A. Meireles, orientadora

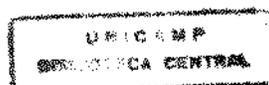
PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por CACIANO PELAYO ZAPATA NOREÑA aprovada pela Comissão Julgadora em 03 de dezembro de 1998.

Campinas, 03 de dezembro de 1998


Prof. Dra. Maria Angela de
Almeida Meireles
Presidente da Banca

Campinas - São Paulo - 1998





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

**"DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE MÁSSICA
EFETIVA DO ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO-DA-ÍNDIA
(*Eugenia caryophyllus*), EM CO₂ LÍQUIDO, A DIFERENTES
CONDIÇÕES DE PRESSÃO E TEMPERATURA"**

CACIANO PELAYO ZAPATA NOREÑA

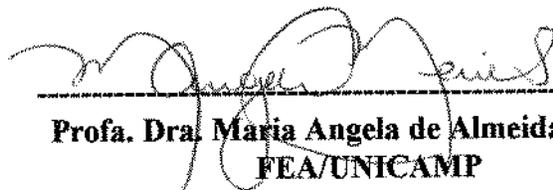
**Engenheiro de Alimentos (UNALM-PERU)
M. Sc. Tecnologia de Alimentos (UNALM-PERU)**

Profa. Dra. M. Angela de A. Meireles, orientadora

Tese apresentada junto à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Campinas - São Paulo - 1998

Membros da Banca Examinadora da Tese de Doutorado apresentada junto à Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos



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



Profa. Dra. Sandra R. S. Ferreira
EQA/UFSC
Membro



Profa. Dra. Sandra C. dos Santos Rocha
FEQ/UNICAMP
Membro



Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
FEA/UNICAMP
Membro



Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart
FEM/UNICAMP
Membro

Profa. Dra. Marcia O. M. Marques
Lab. Fitoquímica/IAC
Membro Suplente

Prof. Dr. Satoshi Tobinaga
FEA/UNICAMP
Membro Suplente

*Eu te agradeço, Javé, de todo o
meu coração (Salmo 138).*

*A Elva, Carmen Luiza e Paula
Daniela, meus amores.*

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. M. Angela de A. Meireles, pelo apoio e valiosa orientação.

À Dra. Marcia O. Marques, do Laboratório de Produtos Naturais da Seção Fotoquímica do Instituto Agronômico de Campinas, pela sua assistência na análise CG-EM.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudo concedida, à FAPESP e ao CNPq, pelo suporte financeiro.

À Liquid Carbonic S. A., pelo fornecimento de CO₂.

Aos membros da Banca Examinadora, pelos comentários e sugestões.

Aos Doutores Ranulfo Monte Alegre e Antonio José de A. Meireles, professores do Departamento de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, pela amizade e respeito.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Separações Físicas (LASEFI), do Departamento de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, pelos momentos de estudo, trabalho e descontração.

Ao Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em especial aos professores Erna V. Jong, Isa Noll e Onar Haack.

À Carmen Luiza e Paula Daniela Marques Zapata, pela compreensão nos longos períodos de ausência e pelo estímulo para que este trabalho fosse concluído.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	iv
NOMENCLATURA	viii
RESUMO	xiv
SUMMARY	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Especiaria: definição	3
2.2 Cravo-da-índia: definição e características	3
2.2.1 Composição química do óleo de cravo-da-índia	4
2.2.2 Extração do óleo de cravo-da-índia com CO ₂ pressurizado	8
2.3 Extração de substâncias com fluidos supercríticos	11
2.3.1 Descrição geral do processo de extração	11
2.3.2 Mecanismos de transporte	12
2.3.3 Tamanho da partícula do sólido	13
2.4 Difusão binária e transferência de massa com CO ₂ supercrítico	14
2.5 Extração e transferência de massa em produtos biológicos com CO ₂ líquido subcrítico e supercrítico	16

2.6 Modelos de transferência de massa.....	21
2.6.1 Teoria da difusão em gases.....	21
2.6.1.1 Coeficientes de difusão para sistemas de gases binários a baixas pressões: teoria	21
2.6.1.2 Coeficientes de difusão para sistemas de gases binários a baixas pressões: correlações empíricas	22
2.6.2 Efeito da pressão sobre o coeficiente de difusão binário.....	23
2.6.2.1 Coeficientes de autodifusão em gases	23
2.6.2.2 Estimativa do coeficiente de difusão em gases pela correlação de TAKAHASHI.....	24
2.6.2.3 Coeficientes de difusão em fluidos densos.....	25
2.6.3 Teoria da difusão em líquidos.....	26
2.6.3.1 Estimativa do coeficiente de difusão binário líquido em diluição infinita.....	27
2.6.4 Determinação do coeficiente de difusão [Método de TAYLOR-ARIS].....	28
2.6.5 Transferência de massa por convecção	29
2.6.5.1 Cálculo do coeficiente volumétrico de transferência de massa, em estado estacionário [Método de TAN <i>et al.</i> , 1988].....	29
2.6.5.2 Determinação do coeficiente de transferência de massa, em estado não-estacionário	30
2.6.5.3 Modelo de transferência de massa, considerando que existe dispersão axial.....	35
2.6.6 Transferência de massa difusional.....	38

2.6.6.1 Modelo de transferência de massa para partículas de forma esférica [BRUNNER, 1994]	38
2.6.6.2 Modelo de difusão radial [Método de DEL VALLE e AGUILERA, 1989]	40
2.6.6.3 Modelo de transferência de massa para partículas em forma de placa [BRUNNER, 1994]	42
3. MATERIAL E MÉTODOS	44
3.1 Matéria prima	44
3.2 Determinação do teor de óleo por extração com solventes	44
3.3 Rendimento de óleo extraível com dióxido de carbono	45
3.4 Moagem do material	45
3.5 Granulometria do material	45
3.6 Formação do leite densificado	46
3.7 Densidade aparente do leite	47
3.8 Equipamento de extração	47
3.9 Procedimento experimental	49
3.9.1 Plano experimental	51
3.10 Cálculos auxiliares	52
3.10.1 Vazão do solvente	52
3.10.2 Perfil de concentração	52
3.10.3 Determinação do coeficiente de difusão efetivo	53
3.11 Identificação e quantificação dos componentes do óleo de cravo-da-índia	54

3.11.1	Análise cromatográfica.....	54
3.11.2	Análise cromatográfica por espectrometria de massas.....	55
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1	Testes preliminares	56
4.2	Caracterização do material e cálculo das propriedades físicas	57
4.2.1	Caracterização do material	57
4.2.1.1	Teor de óleo	57
4.2.1.2	Componentes do óleo.....	58
4.2.1.3	Composição dos extratos para as condições de trabalho	59
4.2.1.4	Diâmetro médio das partículas.....	61
4.2.2	Cálculo das propriedades físicas	61
4.2.2.1	Densidade do leito.....	61
4.2.2.2	Vazão do solvente.....	62
4.2.2.3	Estimativa do volume molar do óleo de cravo-da-índia.....	63
4.2.2.4	Estimativa da densidade do CO ₂	64
4.2.2.5	Estimativa da viscosidade do CO ₂	65
4.2.2.6	Determinação do coeficiente de difusão binário	66
4.2.2.7	Determinação do coeficiente de difusão pseudobinário	70
4.3	Estimativa do coeficiente de difusão efetivo pela equação de transferência de massa, em um meio semi-infinito [SCHWARTZBERG e CHAO, 1982]	72
4.4	Difusão mássica efetiva em sólidos compactados.....	77

4.4.1 Condições experimentais para a formulação da equação de transferência de massa	77
4.4.1.1 Formulação da equação de transferência de massa, em estado não-estacionário, em um meio finito, considerando que o coeficiente de difusão efetivo é independente da concentração	83
4.4.1.2 Formulação da equação de transferência de massa, em estado não-estacionário, em um meio finito, considerando que o coeficiente de difusão efetivo é dependente da concentração	84
4.4.1.2.1 Dependência do tipo exponencial entre o coeficiente de difusão efetivo e a concentração	87
4.4.1.2.2 Dependência do tipo potencial entre o coeficiente de difusão efetivo e a concentração	91
4.4.2 Determinação da difusividade a partir dos modelos numéricos propostos	94
4.4.2.1 Difusividade constante	94
4.4.2.2 Dependência do tipo exponencial entre o coeficiente de difusão efetivo e a concentração	95
4.4.2.3 Dependência do tipo potencial entre o coeficiente de difusão efetivo e a concentração	97
4.5 Comparação entre os métodos utilizados, para predizer os coeficientes de difusão efetivo	99
4.5.1 Análise de resíduos	99
4.5.2 Análise dos parâmetros	106
4.5.3 Número de Fourier e condição de sólido finito	110
5. CONCLUSÃO	114

6. RECOMENDAÇÕES	115
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
APÊNDICE A: Composição do óleo de cravo-da-índia obtido pela extração com CO ₂	123
APÊNDICE B: Fórmulas estruturais dos compostos encontrados no óleo de cravo-da-índia	126
APÊNDICE C: Cálculo do volume molar	127
APÊNDICE D: Estimativa da densidade do CO ₂ pela equação de HUANG <i>et al.</i> [1985]	128
APÊNDICE E: Estimativa da viscosidade do CO ₂ pela equação de ALTUNIN e SAKHABETDINOV	132
APÊNDICE F: Valores preditos de difusividade binária e pseudobinária estimados pela equação de WILKE CHANG	134
APÊNDICE G: Método Implícito de diferenças finitas	136
APÊNDICE H: Solução da equação de transferência de massa, em estado não-estacionário, pelo método de diferenças finitas	138
APÊNDICE I: Método de otimização para a estimativa dos parâmetros	142
APÊNDICE J: Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos	147
APÊNDICE K: Análise de resíduos	159
APÊNDICE L: Determinação do coeficiente de difusão efetivo pela equação de transferência de massa, em um meio semi-infinito	165

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Unidade de extração	49
Figura 4.1 Valores preditos de densidade do CO ₂	64
Figura 4.2 Valores preditos de viscosidade do CO ₂	66
Figura 4.3 Valores preditos de difusividade binária dos principais componentes do óleo de cravo-da-índia em CO ₂	68
Figura 4.4 Valores preditos de difusividade pseudobinária do óleo essencial de cravo-da-índia em CO ₂	71
Figura 4.5 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 10°C	74
Figura 4.6 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 12°C	74
Figura 4.7 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 14°C	75
Figura 4.8 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 16°C	75
Figura 4.9 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 18°C	76
Figura 4.10 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 20°C	76
Figura 4.11 Direção do escoamento do CO ₂ e óleo no sólido.....	78
Figura 4.12 Condições experimentais.....	81
Figura 4.13 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 64,7 bar e 10°C.....	100
Figura 4.14 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 69,7 bar e 10°C.....	100
Figura 4.15 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 64,7 bar e 12°C.....	101

Figura 4.16 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 69,7 bar e 12°C.....	101
Figura 4.17 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 64,7 bar e 14°C.....	102
Figura 4.18 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 69,7 bar e 14°C.....	102
Figura 4.19 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 64,7 bar e 16°C.....	103
Figura 4.20 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 69,7 bar e 16°C.....	103
Figura 4.21 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 64,7 bar e 18°C.....	104
Figura 4.22 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 69,7 bar e 18°C.....	104
Figura 4.23 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 64,7 bar e 20°C.....	105
Figura 4.24 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 69,7 bar e 20°C.....	105
Figura 4.25 Valores de D_0 em função da temperatura.....	108
Figura 4.26 Valores de difusividade efetiva em função da concentração a 10°C.....	111
Figura 4.27 Valores de difusividade efetiva em função da concentração a 12°C.....	111
Figura 4.28 Valores de difusividade efetiva em função da concentração a 14°C.....	112
Figura 4.29 Valores de difusividade efetiva em função da concentração a 16°C.....	112
Figura 4.30 Valores de difusividade efetiva em função da concentração a 18°C.....	113

Figura 4.31 Valores de difusividade efetiva em função da concentração a 20°C.....	113
Figura K.1 Análise de resíduos a 64,7 bar e 10°C.....	159
Figura K.2 Análise de resíduos a 69,7 bar e 10°C.....	159
Figura K.3 Análise de resíduos a 64,7 bar e 12°C.....	160
Figura K.4 Análise de resíduos a 69,7 bar e 12°C.....	160
Figura K.5 Análise de resíduos a 64,7 bar e 14°C.....	161
Figura K.6 Análise de resíduos a 69,7 bar e 14°C.....	161
Figura K.7 Análise de resíduos a 64,7 bar e 16°C.....	162
Figura K.8 Análise de resíduos a 69,7 bar e 16°C.....	162
Figura K.9 Análise de resíduos a 64,7 bar e 18°C.....	163
Figura K.10 Análise de resíduos a 69,7 bar e 18°C.....	163
Figura K.11 Análise de resíduos a 64,7 bar e 20°C.....	164
Figura K.12 Análise de resíduos a 69,7 bar e 20°C.....	164

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição do óleo essencial de cravo-da-índia.....	5
Tabela 2.2 Componentes voláteis identificados na fração neutra do óleo de cravo-da-índia obtido por destilação.....	7
Tabela 2.3 Características físico-químicas do óleo de cravo-da-índia para diferentes estados de maturação	8
Tabela 2.4 Efeito da pressão do CO ₂ sobre a composição do óleo de cravo-da-índia (g/100 g de óleo).....	9
Tabela 2.5 Efeito da temperatura a 100 bar sobre a composição do óleo de cravo-da-índia (g/100 g de óleo)	10
Tabela 3.1 Plano experimental	51
Tabela 4.1 Composição do óleo de cravo-da-índia (% mássica) obtido por extração com CO ₂ a 16°C	59
Tabela 4.2 Composição do óleo de cravo-da-índia (% mássica) obtido por extração com CO ₂ nas diferentes condições de trabalho	60
Tabela 4.3 Valores preditos de volume molar do óleo de cravo-da-índia (cm ³ /mol).....	63
Tabela 4.4 Frequência dos grupos químicos constituintes das moléculas dos principais componentes presentes no óleo de cravo-da-índia	69
Tabela 4.5 Estimativa do coeficiente de difusão efetivo obtido a partir da equação analítica para meio semi-infinito dada por SCHWARTZBERG e CHAO [1982].....	73
Tabela 4.6 Parâmetros estimados, considerando-se que o coeficiente de difusão efetivo é constante a diferentes condições de pressão e temperatura.....	95

Tabela 4.7 Parâmetros estimados da relação do tipo exponencial entre o coeficiente de difusão efetivo e a concentração, a diferentes condições de pressão e temperatura.....	97
Tabela 4.8 Parâmetros estimados da relação do tipo potencial entre o coeficiente de difusão efetivo e a concentração, a diferentes condições de pressão e temperatura.....	98
Tabela A.1 Composição do óleo de cravo-da-índia obtido pela extração com CO ₂ pressurizado a 10°C.....	123
Tabela A.2 Composição do óleo de cravo-da-índia obtido pela extração com CO ₂ pressurizado a 12°C.....	123
Tabela A.3 Composição do óleo de cravo-da-índia obtido pela extração com CO ₂ pressurizado a 14°C.....	124
Tabela A.4 Composição do óleo de cravo-da-índia obtido pela extração com CO ₂ pressurizado a 16°C.....	124
Tabela A.5 Composição do óleo de cravo-da-índia obtido pela extração com CO ₂ pressurizado a 18°C.....	125
Tabela A.6 Composição do óleo de cravo-da-índia obtido pela extração com CO ₂ pressurizado a 20°C.....	125
Tabela C.1 Volume molar dos principais componentes do óleo essencial de cravo-da-índia no ponto normal de ebulição	127
Tabela D.1 Constantes c_i a serem usadas nas equações d.1 a d.10.....	130
Tabela D.2 Valores preditos para a densidade do CO ₂	131
Tabela E.1 Valores preditos para a viscosidade do CO ₂	133
Tabela F.1 Valores preditos para a difusividade binária dos principais componentes do óleo de cravo-da-índia em CO ₂	134

Tabela F.2 Valores preditos para a difusividade pseudobinária do óleo essencial de cravo-da-índia em CO ₂	135
Tabela I.1 Valores de $\xi_{\Sigma x}$	143
Tabela J.1 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 64,7 bar e 10°C (e6510152).....	147
Tabela J.2 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 69,7 bar e 10°C (e701034).....	148
Tabela J.3 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 64,7 bar e 12°C (e651252).....	149
Tabela J.4 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 69,7 bar e 12°C (e701218d).....	150
Tabela J.5 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 64,7 bar e 14°C (e651422).....	151
Tabela J.6 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 69,7 bar e 14°C (e7014151).....	152
Tabela J.7 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 64,7 bar e 16°C (e651617n).....	153
Tabela J.8 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 69,7 bar e 16°C (e7016293).....	154

Tabela J.9 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 64,7 bar e 18°C (e6518241)	155
Tabela J.10 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 69,7 bar e 18°C (e7018253)	156
Tabela J.11 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 64,7 bar e 20°C (e652012d)	157
Tabela J.12 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 69,7 bar e 20°C (e7020273)	158

NOMENCLATURA

Latina

- a** : raio exterior (m)
- a_0** : área interfacial específica (m^{-1})
- a_0k_f** : coeficiente global de transferência de massa (s^{-1})
- Bi** : número de Biot
- b** : raio da partícula de forma esférica (m)
- D** : difusividade adimensional
- D_{AA}** : coeficiente de autodifusão (m^2/s)
- D_{AB}** : difusividade binária (m^2/s)
- D_{ax}** : difusividade axial (m^2/s)
- $D_{(x)}$** : coeficiente de difusão variável (m^2/s)
- D_{ef}** : coeficiente de difusão efetivo (m^2/s)
- D_0** : coeficiente de difusão efetivo quando $X = 0$ (m^2/s)
- D^+** : coeficiente de difusão variável quando $X = X_0$ (m^2/s)
- d** : comprimento do lado do simplex
- e** : massa de extrato relativa a I

- Fo** : número de Fourier
- Fo⁺** : número de Fourier definida para D⁺
- G** : massa de soluto que é facilmente acessível (kg)
- H** : altura da camada (m)
- H_t** : comprimento total do leito (m)
- I** : massa da fase sólida livre de soluto (kg)
- J** : taxa de transferência de massa (kg/m³.s)
- K** : massa inicial de soluto não-acessível (kg)
- K₁** : constante definida na equação (2.41)
- K₂** : constante definida na equação (2.41)
- k** : constante definida na equação (4.44)
- k_o** : constante definida na equação (4.48)
- k_t** : constante definida nas equações (4.28 e 4.44)
- k₂** : constante definida na equação (4.32)
- k_f** : coeficiente de transferência de massa na fase solvente (m/s)
- k_{oG}** : coeficiente global de transferência de massa definida na equação (2.40) (m/s)
- k_g** : coeficiente de transferência de massa na fase sólida (m/s)
- k_w** : constante
- k(\bar{X})** : coeficiente de distribuição no equilíbrio
- L** : comprimento (m)

- ℓ : metade da espessura da partícula plana (m)
- M : número total de variáveis
- $M_{e(t)}$: quantidade total de massa de óleo extraída (kg)
- m_{eo} : massa do soluto no sólido, no tempo $t = 0$ (kg)
- m_{et} : massa do soluto no sólido, no tempo t (kg)
- n_{or} : fluxo de massa na direção radial ($\text{kg}/\text{m}^2.\text{s}$)
- n_{oz} : fluxo de massa na direção axial ($\text{kg}/\text{m}^2.\text{s}$)
- O : Quantidade de soluto contida inicialmente na fase sólida (kg)
- P : pressão (bar)
- P_c : pressão crítica (bar)
- P_r : pressão reduzida (adimensional)
- PM_A : peso molecular do componente A (kg/kgmol)
- PM_B : peso molecular do componente B (kg/kgmol)
- Q : massa do solvente (kg)
- q : (Q/I) quantidade específica de solvente
- R : coordenada adimensional
- r : coordenada radial (m)
- S : variável de transformação definida pela equação (4.26)
- Sc : número de Schmidt
- Sh : número de Sherwood
- T : temperatura (K)

- T_r** : temperatura reduzida
- t** : tempo (s)
- U** : parâmetro do período de extração rápida
- u_w** : definido na equação (2.36)
- V** : velocidade superficial do solvente (m/s)
- v** : volume da partícula (m^3)
- W** : parâmetro do período de extração lenta
- X** : concentração de soluto na fase sólida ($kg_{(soluto)}/kg_{(sólido\ livre\ de\ soluto)}$)
- X^*** : concentração de soluto no sólido em equilíbrio com o CO_2 ($kg_{(soluto)}/kg_{(sólido\ livre\ de\ soluto)}$)
- \bar{X}** : concentração média do soluto no sólido ($kg_{(soluto)}/kg_{(sólido\ livre\ de\ soluto)}$)
- X_k** : concentração de soluto facilmente acessível ($kg_{(soluto)}/kg_{(sólido\ livre\ de\ soluto)}$)
- X_0** : concentração inicial de soluto no sólido ($kg_{(soluto)}/kg_{(sólido\ livre\ de\ soluto)}$)
- X_s** : concentração de soluto na superfície do sólido ($kg_{(soluto)}/kg_{(sólido\ livre\ de\ soluto)}$)
- Y** : concentração de soluto na fase solvente ($kg_{(soluto)}/kg_{(CO_2)}$)
- Y^*** : solubilidade ($kg_{(soluto)}/kg_{(CO_2)}$)
- y_A** : fração molar do componente A
- y_B** : fração molar do componente B
- Z** : coordenada adimensional
- z** : coordenada axial (m)

Gregg

- α : constante definida na equação (i.5)
- β : constante definida na equação (i.8)
- γ : constante definida na equação (i.11)
- δ_B : diâmetro de uma esfera rígida do solvente
- ϵ : porosidade
- ρ : densidade do solvente (kg/m^3)
- ρ_S : densidade da fase sólida (kg/m^3)
- ρ_r : densidade reduzida
- σ_{AB} : comprimento característico (Å)
- $V_{A_{eb}}$: volume molar do soluto no ponto normal de ebulição (cm^3/gmol)
- V_B : volume molar do componente supercrítico (cm^3/gmol)
- $(\bar{V}_B)_0$: parâmetro definido pela equação (2.16)
- $\sum v$: soma dos volumes atômicos de difusão
- μ : viscosidade (cP)
- ϕ : parâmetro de associação
- φ : vazão do solvente (g/s)
- ϑ : concentração de soluto na fase solvente (kg/m^3)
- ϑ_s : concentração de soluto na fase solvente à saída do extrator (kg/m^3)

- τ : ponto do simplex
- χ : constante definida pela equação (2.15)
- ψ : concentração adimensional
- Ω_D : colisão integral para a difusão

Subíndices

- i : 1, 2, ..., N-1
- j : 1, 2, ..., M
- κ : 2, 3, ..., M+1
- M : número total de variáveis
- m : representa o final do período de extração do soluto facilmente acessível
- N : número de pontos em que fica dividido o sólido
- n : representa o início do período de extração do soluto do interior da partícula

RESUMO

AUTOR: Caciano Pelayo Zapata Noreña

TÍTULO: Determinação da difusividade mássica efetiva do óleo essencial de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*), em CO₂ líquido, a diferentes condições de pressão e temperatura

ORIENTADOR: Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

Depto. de Engenharia de Alimentos / FEA - UNICAMP / 1998

O coeficiente de difusão efetivo do óleo essencial de cravo-da-índia, em CO₂ líquido subcrítico, foi determinado, experimentalmente, a 64,7 e 69,7 bar e temperaturas entre 10 e 20°C. Os extratos obtidos foram caracterizados por GC-EM.

O equipamento experimental foi um extrator de leito fixo. O cravo-da-índia moído (mesh - 32 + 65) foi compactado para formar o leito fixo. Com a ajuda de uma bagueta de vidro (1 cm de diâmetro), o material sólido foi manualmente compactado dentro de uma matriz cilíndrica oca, feita de seringas hipodérmicas descartáveis, sendo que, para manter a forma do cilindro compactado, utilizou-se uma malha tubular, para fins cirúrgicos, de algodão. Foram obtidos sólidos, de densidade uniforme, na forma de cilíndrica com 2,17 cm de diâmetro e comprimento na faixa de 6,2 e 7,2 cm. Cada experimento precisou de 9 cilindros, que foram pesados em uma balança analítica e colocados dentro do extrator (de 60,5 cm de comprimento e 2,17 cm de diâmetro). Cada cilindro foi considerado como um sólido.

O coeficiente de difusão efetivo foi avaliado pelo ajuste do perfil de concentração à equação de transferência de massa em estado não-estacionário, com difusão em uma direção, em um meio semi-infinito. Também foram considerados os seguintes casos: o coeficiente de difusão constante e o coeficiente de difusão dependente da concentração, onde duas funções foram consideradas:

$$D_{ef} = D_o \exp(k_1 X)$$

$$D_{ef} = D_o (1 + kX)^{k_2}$$

O método numérico de diferenças finitas foi usado para resolver a equação de transferência de massa. O método implícito de solução foi usado pelo modelo que considera a difusividade independente da concentração, enquanto o método explícito foi usado para os modelos que consideram que o coeficiente de difusão e a concentração estão relacionados pelas funções exponencial e potencial.

Incrementos de tempo de 5 segundos com 60 pontos de colocação foram usados nos três modelos propostos. Esses valores utilizados foram usados para evitar oscilações numéricas no caso do método explícito, conseguindo-se ΔF_0 menores que 10^{-5} .

Considerando o erro relativo médio e a análise de resíduos, encontrou-se que o modelo potencial foi o melhor dos modelos estudados para prever os valores de difusividade. Os erros relativos médios, para todas as condições de pressão e temperatura, foram menores que 3,5 %.

Os valores preditos de D_0 estão na faixa de $3,25 \cdot 10^{-10}$ e $5,25 \cdot 10^{-10}$ m^2/s e, à temperatura constante, não são afetados pela pressão.

Os números de Fourier encontrados foram menores que 0,003, valores que indicam que o sistema desenvolvido comportou-se como um meio semi-infinito.

Os principais constituintes do óleo de cravo-da-índia obtidos pela extração com CO_2 foram: eugenol, β -cariofileno, α -humuleno e acetato de eugenila.

Palavras-chaves: coeficiente de difusão, transferência de massa, diferenças finitas, óleo essencial, cravo-da-índia, extração supercrítica.

SUMMARY

AUTHOR: Caciano Pelayo Zapata Noreña

TITLE: Estimation of the effective diffusivity of essential oil of clove (*Eugenia caryophyllus*) in CO₂ in subcritical state

MAJOR PROFESSOR: Maria Angela de Almeida Meireles, Ph.D.

Department of Food Engineering / FEA - UNICAMP / 1998

The effective mass diffusion coefficient of clove essential oil in subcritical liquid CO₂ was experimentally determined at 64.7 and 69.7 bar and temperatures of from 10 to 20°C. The extracts were characterized by GC-MS.

The experimental apparatus was a fixed bed extractor. Compact powdered cloves (mesh -32 +65) formed the fixed bed. Solid material was manually compacted with the aid of a glass rod (1 cm of diameter) into a surgical tubular cloth, which was placed into a hollow cylindrical matrix made of disposable hypodermic syringes. Solids with a cylindrical shape of approximately 2.17 cm diameter and range of 6.2 and 7.2 cm length and a uniform density were obtained. Each experiment required 9 cylinders that were weighed in an analytic balance and placed inside the extractor (with length of 60.5 cm and diameter of 2.17 cm). Each cylinder was considered as one solid element.

The effective mass diffusion coefficient was evaluated by fitting the experimental concentration profile to the unsteady state mass balance equation for unidirectional diffusion in semi-infinite solid medium. The following cases were considered constant diffusion coefficient and concentration dependent diffusion coefficient, where two functions were considered:

$$D_{ef} = D_o \exp(k_1 X)$$

$$D_{ef} = D_o (1 + kX)^{k_2}$$

The finite differences numerical method was used to solve the mass transfer equation. The implicit solution method was used for the model when the diffusivity was considered independent of the concentration, whereas the explicit method was used for those models

where diffusion and concentration were related by exponential and potential functions. The steps of time were 5 seconds with 60 nodal points were used for the three proposed methods. These values were used to avoid numerical oscillations in the explicit method achieving ΔF_0 smaller than 10^{-5} . Considering the average relative errors and residue analysis, it was found that the potential method was the best among the models studied to predict diffusivity values. The average relative errors for all pressure and temperatures conditions were smaller than 3.5%.

Predicted values for D_0 were in the range of $3.25 \cdot 10^{-10}$ and $5.25 \cdot 10^{-10}$ m²/s, and at constant temperature they were not affected by pressure. Fourier numbers were smaller than 0.003, which indicate, that the developed system behaved as a semi-infinite medium. The main constituents of clove essential oil obtained by CO₂ extractions were eugenol, β -caryophyllene, α -humulene and eugenol acetate.

Keywords: Diffusion coefficient, mass transfer, finite difference, clove essential oil, supercritical extraction.

1. INTRODUÇÃO

O uso potencial de CO₂ como solvente líquido subcrítico ou supercrítico na extração de óleos essenciais tem resultado em numerosos trabalhos onde foi determinada a solubilidade dos componentes orgânicos em CO₂. Entretanto, existe pouca informação publicada sobre as características do fenômeno de difusão e transferência de massa em tais sistemas, e, como consequência, há também poucos modelos que descrevam o seu comportamento difusional.

A extração com CO₂ pressurizado apresenta diversas vantagens sobre a extração obtida com solventes líquidos convencionais. A perda de substâncias voláteis com o solvente pode ser evitada, a quantidade dos pigmentos extraídos e outros componentes indesejáveis pode ser controlada. As temperaturas de operação relativamente baixas tornam esta técnica recomendável para o tratamento de substâncias sensíveis ao calor.

O CO₂ subcrítico tem sido empregado como solvente para a extração de produtos naturais, devido às baixas temperaturas de operação (menores que 31 °C), ainda que seja menor a densidade deste fluido em relação aos fluidos supercríticos. Apesar de ter difusividade menor do que a dos fluidos supercríticos, seu valor ainda é consideravelmente maior do que os valores de difusividade dos solventes orgânicos convencionais.

No Brasil, são poucas as pesquisas feitas sobre a cinética de transferência de massa dos componentes orgânicos em CO₂ líquido subcrítico para leitos empacotados, à exceção dos trabalhos realizados por GERMER [1989], CABRAL e MEIRELES-PETENATE [1990], FERREIRA [1991] e RODRIGUES [1996].

Até agora, o efeito da densificação do leite foi pouco estudado, com exceção do trabalho de DEL VALLE e AGUILERA [1989], que apresentaram diversos modelos matemáticos para a extração de solutos de materiais sólidos com CO₂ pressurizado, em leitos empacotados. Não obstante, tais modelos deveriam ser modificados, a fim de serem aplicados para substratos densificados. Esses autores também mencionaram que, no caso de cogumelo em pó, a densificação prévia do leite resulta em um processo de solubilização dos

solutos, aparentemente controlado pela difusão na matriz sólida. Nesse caso, a velocidade de extração pode ser predita por modelos de difusão em sólidos.

A difusão de solutos em sistemas biológicos durante a extração é um fenômeno de difícil explicação por ser influenciado pela estrutura e interação entre componentes, sendo possível que o coeficiente de difusão dependa da concentração.

Nesse sentido, os objetivos do presente trabalho foram:

1. Determinação do coeficiente de difusão de massa efetivo do óleo de cravo-da-índia, nas condições de 64,7 e 69,7 bar e de 10, 12, 14, 16, 18 e 20°C.
2. Estudar a possível dependência do coeficiente de difusão com a concentração de óleo no sólido.
3. Propor uma técnica para predição do coeficiente de difusão de massa efetivo para leitos densificados, durante a extração com CO₂ pressurizado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Especiaria: definição

A American Spices Trade Association [ASTA], citada por RICHARD [1991], define o termo especiaria como plantas secas, essencialmente usadas para temperar alimentos. Geralmente, as especiarias são cultivadas em climas tropicais ou semitropicais.

Dois tipos de extrato são produzidos pelas especiarias: os óleos essenciais, os quais são obtidos por hidrodestilação ou destilação com vapor, e as oleoresinas, as quais são extraídas por meio de solventes orgânicos que depois são removidos. Os óleos essenciais consistem exclusivamente em componentes voláteis; as oleoresinas contêm gorduras, ceras e componentes do sabor [RICHARD, 1991].

Também existe um grande interesse na utilização do CO₂ como solvente a altas pressões, pois o mesmo possui boas propriedades de penetração em sólidos e de solvatação. O CO₂ tem baixa polaridade com uma excelente capacidade para extrair componentes de baixa polaridade ou apolares [RICHARD, 1991].

2.2 Cravo-da-índia: definição e características

A árvore tropical do cravo-da-índia tem 12 m de altura e é membro da família Myrtaceae; diferentes nomes botânicos têm sido sugeridos para o cravo-da-índia, mas o de *Eugenia caryophyllus* é um dos mais aceitos [MOYLER, 1994].

O cravo-da-índia é a segunda especiaria mais popular no mundo, depois da pimenta-do-reino [RICHARD, 1991]. Hoje, os produtores mais importantes são: Tanzânia, Madagascar, Indonésia, Sri-Lanka [VERNIN *et al.*, 1994], sendo o Brasil um dos principais produtores no oeste do hemisfério sul [FARREL, 1990].

MOYLER [1994] menciona que, comercialmente, o óleo é obtido a partir das folhas, dos botões e dos pedúnculos, sendo que a produção mundial anual é igual a 200 toneladas métricas, 70 toneladas métricas e 11 toneladas métricas, respectivamente.

O rendimento médio em óleo essencial obtido a partir do cravo-da-índia varia de 15 a 20% [RICHARD, 1991].

RICHARD [1991] menciona que o óleo essencial de cravo-da-índia tem propriedades altamente antioxidantes e antibactericidas, devido a seu principal constituinte, o eugenol.

Os rendimentos em oleoresina, que dependem muito do solvente utilizado, são sempre maiores que os de óleo essencial. Durante o processo de remoção do solvente, mesmo utilizando-se baixas pressões e temperaturas moderadas, parte do óleo essencial é perdido, principalmente aquele que contém os componentes mais voláteis [RICHARD, 1991].

2.2.1 Composição química do óleo de cravo-da-índia

GUENTHER [1961], citado por GOPALAKRISHNAN *et al.* [1982], e SALSER [1977], citado por RICHARD [1991], indicam que o eugenol, o acetato de eugenila e β -cariofileno são os componentes que determinam o sabor característico do óleo essencial de cravo-da-índia (a Tabela 2.1 apresenta a composição do óleo essencial).

Indicaram também que os componentes voláteis predominantes no sabor principal do cravo são: eugenol, acetato de eugenila e cariofileno, sendo também esses os componentes presentes em maior quantidade.

As frações de hidrocarbonetos sesquiterpênicos estudados por GOPALAKRISHNAN *et al.* [1984] consistem em 64,5% de β -cariofileno e 9,1% de α -humuleno.

Tabela 2.1 Composição do óleo essencial de cravo-da-índia

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

Fonte: GAYDOU e RANDRIAMIHARISOA [1987],
citado por RICHARD [1991].

GOPALAKRISHNAN *et al.* [1984] analisaram a fração de hidrocarbonetos do óleo do cravo e encontraram a presença de sesquiterpenos: α -cubebeno, α -copaeno, β -cariofileno, α -humuleno, γ -cadineno, e δ -cadineno.

UCHIDA *et al.* [1986] identificaram quatro álcoois sesquiterpenos, derivados do β -cariofileno no óleo essencial [RICHARD, 1991].

Na Tabela 2.2, apresentam-se os componentes identificados por MUCHALAL e CROUZET [1985] na fração neutra do óleo essencial de cravo-da-índia.

GOPALAKRISHNAN *et al.* [1982] estudaram as alterações nas características químicas e de qualidade do óleo essencial, utilizando botões de cravo-da-índia com 2, 3 e 4 meses de maturação, onde observaram que a concentração dos componentes voláteis e do extrato etéreo não-volátil é máxima para os menores estágios de maturação. A composição para os diferentes estágios de maturação é apresentada na Tabela 2.3. Estes autores observaram que, para maiores estágios, a concentração de eugenol aumenta enquanto a de acetato de eugenila decresce, e a concentração de cariofileno permanece mais ou menos inalterada.

O decréscimo na concentração do acetato de eugenila pode ser devido à sua conversão a eugenol [GOPALAKRISHNAN *et al.*, 1982]. VERNIN *et al.* [1994] compararam a composição química do óleo de cravo-da-índia de diferentes variedades e encontraram que o teor de eugenol varia de 48 a 91%.

Tabela 2.2 Componentes voláteis identificados na fração neutra do óleo de cravo-da-índia obtido por destilação

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

Fonte: MUCHALAL e CROUZET [1985]

Tabela 2.3 Características físico-químicas do óleo de cravo-da-índia para diferentes estados de maturação

Propriedade	Estado de maturação		
	2 meses	3 meses	4 meses
Densidade específica	1,0244	1,0290	1,0395
Índice de refração	1,5215	1,5225	1,5264
Eugenol	48,2 %	54,3 %	68,3 %
Acetato de Eugenila	26,0%	21,0 %	9,0 %
Cariofileno	10,9 %	12,1 %	11,2 %

Fonte: GOPALAKRISHNAN *et al.* [1982]

2.2.2 Extração do óleo de cravo-da-índia com CO₂ pressurizado

GOPALAKRISHNAN *et al.* [1990] estudaram a influência da pressão, temperatura, tempo de contato e umidade no processo de extração com CO₂ do óleo de cravo-da-índia. Esses autores encontraram que pressões na faixa de 100 a 250 bar elevam o rendimento da extração e atribuíram esse fato às altas difusividades do CO₂ e da mistura CO₂/extrato a altas pressões.

Na faixa de pressões de 100 a 500 bar (ver Tabela 2.4), o teor de eugenol aumenta quando aumenta a pressão, enquanto o teor de acetato de eugenila decresce, sendo importante a diferença de composição do extrato.

Tabela 2.4 Efeito da pressão do CO₂ a 40°C na composição do óleo de cravo-da-índia (g/100 g de óleo)

Componente	Pressão (bar)				
	100	250	400	500	Destilação.
Clorofila	0,17	0,18	0,45	0,58	-
α-cubebeno	0,9	0,7	0,7	0,6	0,5
α-copaeno	1,6	1,2	1,2	1,3	1,3
Cariofileno+Humuleno	19,9	16,4	17,1	16,4	14,5
Eugenol	52,5	56,3	60,5	62,2	58,5
Isoeugenol	1,4	1,9	0,9	1,1	1,7
Acetato de eugenila	21,5	20,0	19,6	18,5	22,1
Farnesol	1,2	0,6	traças	0,3	0,8
Rendimento (% em relação ao sólido)	6,8	15,0	18,4	18,7	18,1

Fonte: GOPALAKRISHNAN *et al.* [1990]

GOPALAKRISHNAN *et al.* [1990] estudaram, à pressão de 100 bar, o efeito da temperatura do CO₂ a 20° C (líquido) e 40° C (supercrítico); eles observaram que o rendimento em extrato, para o solvente no estado líquido, foi maior do que para o solvente no estado supercrítico (ver Tabela 2.5).

Tabela 2.5 Efeito da temperatura a 100 bar sobre a composição do óleo de cravo-da-índia (g/100 g de óleo)

Componente	Temperatura	
	20° C (CO ₂ líquido)	40° C (CO ₂ supercrítico)
Clorofila	0,00017	0,00017
α -cubebeno	0,3	0,9
α -copaeno	0,6	1,6
Cariofileno+Humuleno	14,5	19,9
Eugenol	65,0	52,5
Isoeugenol	0,3	1,4
Acetato de eugenila	18,4	21,5
Farnesol	0,6	1,2
Rendimento (% em relação ao sólido)	19,3	6,8

Fonte: GOPALAKRISHNAN *et al.* [1990]

Estes pesquisadores também estudaram o efeito do teor de umidade a 250 bar, 40°C e período estático de 30 minutos de contato. O rendimento em óleo e a concentração de eugenol e de cariofileno aumentam com a umidade, no entanto, a quantidade de acetato de eugenila decresce.

O acetato de eugenila, que contribui para o sabor floral, foi mais abundante no produto, quando este foi obtido a baixas pressões e período estático; a cor do óleo foi menos intensa nestas condições, devido à redução na extração de clorofila. Assim mesmo, a presença de pequena quantidade de materiais não-voláteis podem, também, contribuir para o melhor sabor do extrato [GOPALAKRISHNAN *et al.*, 1990].

MOYLER [1994] observou que o verdadeiro indicador da qualidade do óleo é a proporção de eugenol e acetato de eugenila. Assim, extrações com CO₂ têm maior teor de acetato de eugenila, o que lhe confere o sabor frutal característico.

Para aumentar a polaridade do CO₂ e evitar elevadas pressões, um modificador de polaridade é útil, sendo muito utilizado o etanol na faixa de 0,5 e 2,5 % [RICHARD, 1991].

2.3 Extração de substâncias com fluidos supercríticos

2.3.1 Descrição geral do processo de extração

A extração de solutos presentes em sólidos, com o emprego de gases pressurizados, consiste na solubilização e posterior separação da mistura soluto/solvente. Durante o processo de extração, o solvente supercrítico escoar através de um leito fixo, constituído de partículas sólidas, dissolvendo os componentes solúveis. O solvente, alimentado no extrator, atravessa o leito fixo, sendo que quando as vazões de solvente supercrítico são altas, a influência da gravidade no rendimento é desprezível [BRUNNER, 1994].

O esgotamento do sólido ocorre na direção do escoamento, enquanto a massa de extrato aumenta na mesma direção. O tipo de curva de extração obtida depende das condições de

operação, da cinética de extração e do poder de solvatação do solvente supercrítico, mas as características do sólido são as mais importantes [BRUNNER, 1994].

2.3.2 Mecanismos de transporte

A transferência de substâncias solúveis pode acontecer tanto no interior do sólido quanto no espaço vazio do leito fixo, através da estrutura superficial, ambos podem diferir de material a material. Variáveis como período de colheita, condições e tratamento pós-colheita e o pré-tratamento modificam no material sua estrutura primária. E ainda, o material sólido pode ser constituído por partículas de diferentes tamanhos e formas, que vão provocar mudanças na hidrodinâmica do leito. As partículas podem formar camadas, camadas de partículas podem formar diversas geometrias e ainda mudar sua geometria durante o processo. Então, o sólido pode formar um leito fixo com diferentes características. Agitação ou fluidização do leito podem ser empregados [BRUNNER, 1994].

Deve-se considerar a distribuição inicial das substâncias extraíveis no sólido. Essas podem estar adsorvidas sobre superfícies externas, na superfície dos poros, no interior do sólido ou dentro das células. Cada uma destas formas tem influência no curso da extração [BRUNNER, 1994]. BRUNNER [1994] menciona que, durante a extração dos componentes solúveis de um produto natural, verifica-se:

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

4. Estes componentes, agora dissolvidos, formam a fase fluida e escoam para a saída do extrator.

ROY *et al.* [1996] consideraram que os materiais naturais são matrizes porosas contendo solutos, e que, durante o processo de extração, existe a dissolução dos solutos, sólidos ou líquidos, seguida da difusão destes componentes no material poroso, com posterior transferência de massa externa na superfície da partícula sólida.

A subestrutura celular, citoplasma e vacúolos, a parede celular, as cavidades intracelulares, a membrana plasmática e o tonoplasto determinam a transferência de massa num processo de extração, se as substâncias a serem extraídas são parte da célula. Tais substâncias estão dissolvidas no citoplasma ou nos vacúolos [BRUNNER, 1994].

No fluido celular, substâncias cristalizadas estão presentes, ao lado de carboidratos, gorduras, proteínas e sais solúveis, sendo que o transporte dessas substâncias pode dar-se através de vários sistemas de membranas [BRUNNER, 1994].

Em casos especiais, pode ser necessário que a estrutura celular e as células permaneçam intactas durante o processo de extração. Por outro lado, é obvio que o transporte de massa aumenta se o material é reduzido em tamanho, e as células e a estrutura celular são destruídas. Nesse caso, a resistência ao transporte, através das membranas, será de menor importância, sendo que outros mecanismos como a difusão do sólido, desorção e outros começam a prevalecer [BRUNNER, 1994].

2.3.3 Tamanho da partícula do sólido

Durante a extração com gases em sólidos, a velocidade de transferência de massa depende da velocidade de transporte na fase sólida. Em geral, as taxas de extração aumentam com a diminuição do tamanho da partícula, influenciando também o tipo de geometria da partícula. Partículas grandes do tipo elipsóide (forma de um feijão) fornecem espaços para que o fluido flua entre as diferentes capas de partículas. Pequenas partículas são, aproximadamente, lâminas achatadas, formando capas densas, as quais não permitem a formação de canais para o escoamento de fluidos [BRUNNER, 1994].

ROY *et al.* [1996] estudaram o efeito do tamanho da partícula do gengibre seco por liofilização sobre a taxa de extração do óleo de gengibre com CO₂ pressurizado. Foram realizadas extrações a 313 K e 245 bar, com três tamanhos de partícula: 2,56; 0,68 e 0,35 mm, em média, com taxa de $4,4 \cdot 10^{-5}$ kg CO₂/s, e encontraram que a taxa de extração aumenta com a diminuição do tamanho da partícula, porque a resistência ao transporte de massa intrapartícula é pequena para pequenos tamanhos de partículas. No caso das partículas maiores (2,56 mm), a resistência à difusão intrapartícula oferece um efeito significativo. Também encontraram que as partículas de menor tamanho de gengibre não eram de forma esférica e tendiam a aglomerar-se, resultando na formação de canais e distribuição não-homogênea do soluto no extrator [ROY *et al.*, 1996].

O tamanho da partícula só pode ser considerado como um parâmetro do processo em casos onde os usos posteriores das partículas são compatíveis com a redução de tamanho ou outros métodos de processamento [BRUNNER, 1994].

2.4 Difusão binária e transferência de massa com CO₂ supercrítico

Existem diversos métodos para a determinação de difusividades binárias mássicas, sendo o método de TAYLOR-ARIS o mais usado na determinação da difusividade binária de componentes orgânicos em CO₂ supercrítico. WELLS *et al.* [1992] determinaram os coeficientes binários (D_{12}) do ácido fenil acético e vanilina em CO₂ na faixa de temperatura de 308 a 318 K e densidades entre 600 e 850 kg/m³, encontrando que os coeficientes variam entre $1,52 \cdot 10^{-8}$ e $0,84 \cdot 10^{-8}$ m²/s. Observaram também uma relação linear entre a difusividade e a densidade de CO₂. LIONG *et al.* [1992] determinaram o coeficiente de difusão do palmitato de etila em CO₂ na faixa de temperatura de 308 a 318 K e pressões de 96,7 a 210,5 bar. Estas difusividades variam de $1 \cdot 10^{-8}$ m²/s, a baixas pressões, até $0,5 \cdot 10^{-8}$ m²/s, a altas pressões. FUNAZUKURI *et al.* [1991] mediram os coeficientes de difusão de ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados ($C_{16} - C_{24}$) em CO₂, a 313 K e 160 bar, e do linoleato de metila em CO₂, na faixa de temperatura de 308 a 328 K e pressões de 140 a 336 bar; eles propuseram uma equação empírica que correlaciona o coeficiente de

difusão em termos do número de Schmidt $(Sc-Sc^*)/Sc^*$ com os volumes molares $(V_2-(V_2)_o)/(V_2)_o$, onde Sc e Sc^* são os números de Schmidt às pressões em estudo e à pressão atmosférica, respectivamente, e V_2 e $(V_2)_o$ são os volumes molares à pressão em estudo e naquela em que cessa o escoamento viscoso. LIONG *et al.* [1991a,b] mediram os coeficientes de difusão do behenato de etila e do estearato de etila em CO_2 a temperaturas de 308, 313 e 318 K, na faixa de pressão de 96,7 a 210,5 bar, sendo que as difusividades experimentais estão na faixa de $1.10^{-8} m^2/s$, para baixas pressões, e $0,5.10^{-8} m^2/s$, para altas pressões. CATCHPOLE e KING [1994] determinaram os coeficientes de difusão binária do ácido benzóico, ácido oleico, tocoferol e trioleato de glicerol em CO_2 na faixa de temperatura de 298 a 318 K e pressões de 71 a 251 bar.

LAI e TAN [1995] mediram os coeficientes de difusão molecular do acetato de etila, tolueno, fenol e cafeína às temperaturas de 308, 318 e 328 K e pressão na faixa de 80 a 145 bar, sendo que os coeficientes de difusão estão em torno de $10^{-8} m^2/s$ e diminuem quando aumenta a densidade do CO_2 .

Por outro lado, KNAFF e SCHLUNDER [1987b] investigaram a resistência à transferência de massa quando uma varinha sólida de cafeína pura era dissolvida em CO_2 , em condições que variaram entre 118 a 226 bar e temperaturas de 308 a 333 K. Eles encontraram que, devido ao fato da solubilidade do sólido ser muito baixa, não foram observados efeitos de convecção natural; porém, DEBENEDETTI e REID [1986] mencionam que, para fluidos supercríticos, é necessário considerar os efeitos de convecção natural que devem ser introduzidos através do número de Grashoff. Assim, tem-se:

$$Sh = f(Re, Sc, Gr) \quad (2.1)$$

Os mesmos autores indicam que os efeitos de convecção natural estão presentes, porque os fluidos supercríticos exibem pequenas viscosidades cinemáticas por possuírem altas densidades e baixas viscosidades.

KNAFF e SCHLUNDER [1987a] mediram o coeficiente de difusão da cafeína em CO₂, a pressões de 118 a 226 bar e temperaturas de 308 a 333 K, encontrando coeficientes na faixa de 1,21 a 1,99.10⁻⁸ m²/s.

O valor da difusividade binária do 6-gingerol em CO₂, predito por ROY *et al.* [1996], foi de 4,25.10⁻⁹ m²/s a 245 bar e 313 K, sendo esse valor estimado pelo método de TAKAHASHI [REID *et al.*, 1988], cujo modelo baseia-se nos valores para baixas pressões obtidos pela equação de FULLER *et al.*

2.5 Extração e transferência de massa em produtos biológicos com CO₂ líquido subcrítico e supercrítico

BRUNNER [1984], citado por GOTO *et al.* [1993], usou um modelo difusional para explicar a velocidade de extração de cafeína com CO₂ em grãos de café.

PEKER *et al.* [1992] usou um modelo matemático baseado na transferência de massa e partição da cafeína entre as fases aquosas e a fase supercrítica para explicar a extração da cafeína nos grãos de café que foram umedecidos em água.

GOTO *et al.* [1993] estudaram a extração do óleo essencial de hortelã com CO₂ supercrítico num extrator semi-contínuo. As velocidades de extração dos componentes principais: l-mentol e mentona foram medidas a várias condições de temperatura (313 a 353 K) e pressão (88,3 a 196 bar). A velocidade de extração foi analisada, empregando-se um modelo matemático baseado no equilíbrio por adsorção local do óleo essencial pelos lipídeos. O modelo descreveu muito bem os resultados de extração.

LEE *et al.* [1986] determinaram que, durante a extração de óleo de semente de colza com CO₂ (328 K; 360 bar), as curvas de extração apresentam um período inicial de taxa de extração constante, onde eles acreditam que a superfície externa das sementes esteja completamente recoberta com óleo, e o solvente deixa o leito saturado; isto é, seguido por um período de transição durante o qual a taxa de extração cai rapidamente. Esse rápido decréscimo pode ser causado pelo esgotamento das camadas contínuas de óleo sobre a

superfície da semente, resultando em uma diminuição da área efetiva disponível para a transferência de óleo e, conseqüentemente, em uma redução do coeficiente convectivo de transferência de massa. Quando todo o óleo já foi removido da superfície, a taxa de extração dependerá da difusão do óleo do interior do sólido até a superfície.

ROY *et al.* [1996] mediram a taxa de extração de óleo de gengibre, seco por liofilização, em função da velocidade de escoamento do solvente, tamanho da partícula dos sólidos, temperatura e pressão. Estes autores observaram que as curvas de extração são independentes da velocidade de escoamento do solvente, sendo que isso indica que o processo de extração é controlado pela difusão intraparticular. Encontraram também que a taxa de extração aumenta quando o tamanho da partícula decresce, em razão da diminuição do tamanho da trajetória difusional. No caso do efeito da temperatura e pressão, eles observaram o efeito denominado condensação retrógrada, onde altas temperaturas (343 K) favorecem a extração a 245 bar, enquanto que baixas temperaturas (313 K) aumentam a taxa de extração a 108 bar.

O efeito da temperatura nas pressões de 245, 176 e 108 bar foi avaliado por ROY *et al.* [1996], que observaram um aumento na taxa de extração com o aumento da temperatura a 245 bar e uma diminuição da taxa de extração com o aumento da temperatura a 108 bar; mas, a 176 bar, a variação da temperatura não produziu nenhum efeito.

DEL VALLE e AGUILERA [1989] mencionaram que dois fatores afetam a velocidade de extração: a solubilidade do soluto e a difusão do soluto através da matriz sólida. Estes autores avaliaram o efeito da densificação do substrato e das condições do solvente sobre a extração de oleoresinas de cogumelo com CO₂, para densidades de 538,3 a 678,7 kg/m³ e temperaturas de 336 a 363,3 K, usando cogumelo em pó como sistema modelo. O desenho experimental utilizou a metodologia de superfície de resposta e um modelo de transferência de massa em estado não-estacionário. Determinaram que a fração de oleoresina localizada nos poros foi facilmente extraída, e o coeficiente de difusão medido variou de 1 a $1,5 \cdot 10^{-8}$ m²/s, enquanto que a oleoresina que fica confinada na matriz foi extraída a difusividades de 100 a 150 vezes menores. Esses são valores característicos de difusão através de sólidos.

BULLEY *et al.* [1984] e LEE *et al.* [1986] estudaram a extração com CO₂ supercrítico em leito fixo de sementes de colza comprimidas (4,8; 24,5 e 12 mm de diâmetro de partícula). Um modelo para transferência de massa unidirecional, em estado não-estacionário, considerando o escoamento empistonado e a dispersão axial desprezível, foi usado para obter perfis de concentração na fase solvente e sólida, bem como para determinar os coeficientes volumétricos de transferência de massa. LEE *et al.* [1986] determinaram que o coeficiente volumétrico de transferência de massa aumenta com a velocidade superficial e segue a relação:

$$k_f a_o = 32,28V^{0,54} \quad (2.2)$$

SOVOVÁ *et al.* [1994] mencionam que os coeficientes de transferência de massa foram determinados em diferentes trabalhos, comparando-se as curvas de extração experimental com modelos matemáticos de extração. Assim, BRUNNER [1984], citado por SOVOVÁ *et al.* [1994], determinou os coeficientes de transferência de massa para a extração de óleo de sementes moídas de colza com CO₂ supercrítico, obtendo $k_f = 4.10^{-4}$ m/s, a 205 bar e 324,5 K, e $k_f = 3,4.10^{-4}$ m/s, a 355 bar e 315,8 K. FRIEDRICH *et al.* [1982], citados por SOVOVÁ *et al.* [1994], mencionam que o coeficiente de transferência de massa na fase supercrítica foi avaliado e correlacionado com a velocidade intersticial do solvente V/ϵ .

$$k_f a_o = 1,55(V / \epsilon)^{0,54} \quad (2.3)$$

Para velocidades na faixa de 4.10^{-5} a $2,8.10^{-3}$ m/s, o valor do coeficiente de transferência de massa ($k_f a_o$) varia entre $5,6.10^{-3}$ e $7,9.10^{-2}$ s⁻¹.

LACK [1985], citado por SOVOVÁ *et al.* [1994], extraiu óleo de semente moída de colza com CO₂, a 190 bar e 313 K, e obteve, para o coeficiente de transferência de massa na fase supercrítica, $k_{f,a} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

GERMER [1989] estudou o processo de extração do óleo de cravo-da-índia com CO₂ líquido subcrítico para temperaturas de 283 a 298 K e pressões de 63,7 a 68,6 bar e diferentes tamanhos de partícula de cravo-da-índia moído (mesh 48, 32, 16). O modelo proposto por BULLEY *et al.* [1984] foi usado para descrever a cinética de transferência de massa, sendo que o coeficiente volumétrico global de transferência de massa variou na faixa de 13,3 a 20 kg CO₂/m³ s.

FERREIRA [1991] estudou o processo de extração do óleo essencial de pimenta-do-reino com CO₂ líquido subcrítico entre 63,5 e 73,5 bar e 286,2 a 293,2 K, usando o modelo proposto por LEE *et al.* [1986] e resolvido analiticamente por CABRAL e MEIRELES-PETENATE [1990], e determinou que o coeficiente volumétrico global de transferência de massa apresentou valores entre 0,0628 e 0,2173 kg CO₂/m³ s, sendo esses valores obtidos a vazões de solvente de $7 \cdot 10^{-6}$ a $23,3 \cdot 10^{-6}$ kg de CO₂/s e porosidade do leito de 0,13 a 0,35.

REVERCHON *et al.* [1993] mediram a difusividade mássica dos óleos essenciais de manjerição, orégano e alecrim em CO₂ para diferentes tamanhos de partículas a 100 bar e 313 K, sendo que os valores encontrados variam de 1,4 a $2,8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. Estes autores indicam que a resistência interna em matérias herbáceas controla a transferência de massa.

ROY *et al.* [1996] mencionam que, a partir dos dados experimentais obtidos para a extração de óleo de gengibre para diferentes vazões de CO₂, após terem sido otimizados os parâmetros do modelo, encontraram que, a 313 K e 245 bar, o valor da difusividade efetiva foi de $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ e a solubilidade de 1,23 kg/m³ (0,00138 kg/kg CO₂). O valor de difusividade predito por estes autores foi, em ordem de grandeza, três vezes menor que os valores obtidos por REVERCHON *et al.* [1993], para a extração do óleo essencial de algumas folhas. No entanto, os valores obtidos por REVERCHON *et al.* [1993] foram menores que o obtido por BRUNNER [1994], para a extração de óleo de colza.

REVERCHON *et al.* [1993] explica que tais diferenças, nos valores preditos de difusividade, podem ser devidas às diferentes resistências à transferência de massa que oferecem os diferentes tipos de materiais vegetais, pelos diversos tipos de estrutura celular que possuem, bem como pelos diferentes mecanismos de extração de soluto.

SOVOVÁ *et al.* [1994] estudaram a velocidade de extração do óleo de semente de uva com CO₂ supercrítico, onde observaram que a moagem do material vegetal não só aumenta a área interfacial, mas também libera o soluto das células. As curvas de extração medidas com CO₂ escoando descendentemente no leito fixo a 280 bar e 313 K foram avaliadas por um modelo de escoamento empistonado. Na faixa de tempos de residência de 16,7 a 167 s, o CO₂ que saía do extrator estava praticamente saturado. A extração foi retardada quando o solvente supercrítico fluiu, ascendentemente, através do leito. Esse fenômeno é causado pela convecção natural e é maior quando a velocidade intersticial do solvente e a quantidade de fase sólida são pequenas. As curvas de extração foram simuladas, usando-se um modelo com escoamento empistonado e paralelo. Estes autores indicam que, com velocidades superficiais de solvente de $6,6 \cdot 10^{-4}$ m/s e diâmetro médio de partícula de 0,5 mm, o coeficiente de transferência de massa obtido na fase supercrítica foi $k_p a_o = 0,04 \text{ s}^{-1}$. Esse valor está de acordo com a correlação de LEE *et al.* [1986], que determinaram o efeito da velocidade de solvente sobre o $k_p a_o$ observado. Os autores reportam o coeficiente de transferência de massa na fase sólida, $k_s a_o / (1-\epsilon)$, na faixa de $1 \cdot 10^{-5}$ a $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Tais valores são mais baixos que os obtidos por PEKHOV e GONCHARENKO [1968], citados por SOVOVÁ *et al.* [1994], para a extração de soluto de várias espécies vegetais com CO₂ líquido.

2.6 Modelos de transferência de massa

2.6.1 Teoria da difusão em gases

2.6.1.1 Coeficientes de difusão para sistemas de gases binários a baixas pressões: teoria

REID *et al.* [1988] mencionaram que a teoria que descreve a difusão para um sistema de gases binários, a baixas e moderadas pressões, tem sido muito desenvolvida. Assim, verifica-se que CHAPMAN e ENSKOG desenvolveram uma equação que resulta da solução da equação de BOLTZMANN [REID *et al.*, 1988]:

$$D_{AB} = \frac{1,8809 \cdot 10^{-7} T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left[\frac{1}{PM_A} + \frac{1}{PM_B} \right]^{0,5} \quad (2.4)$$

Onde:

PM_A e PM_B são os pesos moleculares de A e B, respectivamente.

Ω_D : é a integral de colisão para a difusão do campo de potencial intermolecular dado pelo potencial de LENNARD-JONES, que é uma função adimensional da temperatura [BIRD *et al.*, 1960].

σ_{AB} : comprimento característico.

REID *et al.* [1988] indicam que a equação (2.4) foi desenvolvida para gases diluídos não-polares, com moléculas de forma esférica.

GEANKOPLIS [1993] afirma que esta equação prediz valores de difusividades com um desvio médio de aproximadamente 8% para temperaturas de até 1000 K. Este autor menciona que nesta equação não se incluiu o efeito da concentração do gás A em B, embora para gases reais, que estão interagindo, o efeito máximo da concentração sobre a

difusividade é de mais ou menos 4%. Em muitos casos, esse efeito é bem menor e quase sempre pode ser desprezado.

Essa equação é muito complexa e com frequência não se dispõe da constante σ_{AB} e também não é fácil a sua estimativa, por isso se usa, com maior frequência, o método semi-empírico de FULLER *et al.* [GEANKOPLIS, 1993], descrito no próximo item.

2.6.1.2 Coeficientes de difusão para sistemas de gases binários a baixas pressões: correlações empíricas

Diversos métodos foram propostos para as estimativas de D_{AB} , mas tendo sempre a forma da equação anterior, com constantes empíricas obtidas a partir de dados experimentais. Os valores estimados por estas equações geralmente têm um desvio, comparado com os dados experimentais, de 5 a 10%, embora seja possível desvios de mais de 20% [REID *et al.*, 1988].

Diversos autores recomendam a utilização das equações de WILKE e LEE [1955] e FULLER *et al.* [1965].

A equação de FULLER *et al.* [1965] foi obtida correlacionando muitos dados experimentais e utiliza os volumes atômicos que se somam para as moléculas do gás [REID *et al.*, 1988]:

$$D_{AB} = \frac{1,0111 \cdot 10^{-7} T^{1,75} \left[\frac{1}{PM_A} + \frac{1}{PM_B} \right]^{0,5}}{P \left[(\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3} \right]^2} \quad (2.5)$$

Onde $\sum v$, para cada componente, é a soma dos volumes atômicos de difusão.

Esse método pode ser aplicado para misturas de gases não-polares ou para uma combinação polar/não-polar, não sendo esta equação tão precisa como a equação anterior [GEANKOPLIS, 1993].

Diversos autores constataam um erro de quase 4% nesta equação [REID *et al.*, 1988].

2.6.2 Efeito da pressão sobre o coeficiente de difusão binário

2.6.2.1 Coeficientes de autodifusão em gases

BRUNNER [1994] afirma que, a pressões moderadas, os coeficientes de difusão dos gases é inversamente proporcional à pressão ou densidade do sistema. A altas pressões, muitos coeficientes de autodifusão têm sido determinados por pesquisadores. DAWSON *et al.* [1970], citados por BRUNNER [1994], apresentaram a seguinte equação:

$$\frac{D_{AA}P}{(D_{AA}P)_0} = 1 + 0,053432\rho_r - 0,030182\rho_r^2 - 0,029725\rho_r^3 \quad (2.6)$$

A equação (2.6) é válida para:

$$0,8 < T_r < 1,9 \quad \text{e} \quad 0,3 < P_r < 7,4$$

Sendo:

D_{AA} : coeficiente de autodifusão na temperatura e pressão do sistema.

ρ : densidade do gás.

$(D_{AA}P)_0$: produto do coeficiente de autodifusão e densidade a baixas pressões e mesma temperatura, T.

ρ_r : densidade reduzida.

2.6.2.2 Estimativa do coeficiente de difusão em gases pela correlação de TAKAHASHI

BIRD *et al.* [1960] mencionaram que, a pressões elevadas, é pouco o conhecimento que se tem sobre a variação da difusividade com a pressão, exceto no caso de autodifusão (interdifusão de moléculas idênticas).

TAKAHASHI [1974], citado por REID *et al.* [1988], sugeriu uma correlação dada por:

$$\frac{D_{AB}P}{(D_{AB}P)^+} = f(T_r, P_r) \quad (2.7)$$

O símbolo ⁺ indica o valor a baixas pressões a ser utilizado.

As propriedades pseudocríticas (P_c e T_c) são obtidas, para o cálculo das pressões e temperaturas reduzidas (P_r , T_r), a partir das equações:

$$T_c = y_A T_{cA} + y_B T_{cB} \quad (2.8)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.9)$$

$$P_c = y_A P_{cA} + y_B P_{cB} \quad (2.10)$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (2.11)$$

Sendo y_A e y_B a fração molar do gás na mistura binária.

2.6.2.3 Coeficientes de difusão em fluidos densos

Para o cálculo de coeficientes binários de difusão em sistemas típicos para a extração com solventes pressurizados, FUNAZUKURI *et al.* [1992] propuseram a seguinte equação:

$$\frac{Sc}{Sc^+} = 1 + 2,45 \left(\frac{PM_B}{PM_A} \right)^{-0,089} F_v^{1,12} \quad (2.12)$$

Sendo:

$$S_c = \frac{\mu_B}{(\rho_B D_{AB})} \text{ (número de Schmidt nas condições do sistema)} \quad (2.13)$$

$$F_v = \frac{\chi}{(\chi - 1)^2} \quad (2.14)$$

$$\chi = \frac{v_B}{[1,384(v_B)_o]} \quad (2.15)$$

$$\left(\bar{v}_B\right)_o = \frac{N\delta_B^3}{\sqrt{2}} \quad (2.16)$$

D_{AB}^+ : pode ser determinado pelo método de FULLER *et al.* [REID *et al.*, 1988].

N : número de avogadro.

PM_B : peso molecular do solvente.

PM_A : peso molecular do soluto.

Sc^+ : número de Schmidt a temperatura e pressão ambiente.

δ_B : diâmetro de uma esfera rígida do solvente.

v_B : volume molar do solvente.

BRUNNER [1994] menciona que esta equação foi testada para 12 misturas de componentes voláteis em CO_2 , a pressões de 250 bar, e comparada com os dados disponíveis na literatura, sendo que podem ser esperados em certas regiões desvios de até 20%.

2.6.3 Teoria da difusão em líquidos

REID *et al.* [1988] mencionaram que as teorias para o cálculo do coeficiente de difusão em líquidos são quase idealizadas, e nenhuma é satisfatória em providenciar relações para o cálculo de D_{AB} .

Uma das primeiras teorias apresentadas foi a equação de STOKES-EINSTEIN, obtida para uma molécula esférica muito grande (A), difundindo-se num solvente líquido (B) de moléculas pequenas. Usou-se a Lei de STOKES para descrever o perfil de velocidades na molécula móvel do soluto. Depois, modificou-se esta equação ao supor-se que todas as moléculas são iguais, que estão distribuídas num retículo cúbico e expressando o raio

molecular em termos do volume molar [WILKE e CHANG, 1955, citados por GEANKOPLIS, 1993]:

$$D_{AB} = \frac{9,96 \cdot 10^{-12} T}{\mu v_{A_{eb}}^{1/3}} \quad (2.17)$$

Onde:

μ : viscosidade da solução (cP).

$v_{A_{eb}}$: volume molar do soluto no ponto normal de ebulição (cm³/mol).

Esta equação é bastante exata para moléculas de solutos muito grandes, sem hidratação, de peso molecular de 1000 ou mais [REID *et al.*, 1988]. Ou para casos em que os valores de $v_{A_{eb}}$, sejam maiores que 500 cm³/mol em solução aquosa [WILKE e CHANG, 1955, citados por GEANKOPLIS, 1993].

2.6.3.1 Estimativa do coeficiente de difusão binário líquido em diluição infinita

Devido ao fato da equação anterior não predizer com a necessária exatidão a difusividade para solutos com volumes molares pequenos, têm-se desenvolvido equações empíricas para soluções diluídas [GEANKOPLIS, 1993].

Assim, verifica-se que, numa mistura binária de um soluto A no solvente B, o coeficiente de difusão de A numa solução infinitamente diluída implica em que cada molécula de A encontra-se num meio essencialmente puro de B. Para trabalhos de engenharia, o coeficiente de difusão assim obtido pode ser considerado representativo para concentrações de soluto de 5 até 10% molar [REID *et al.* 1988].

O método de estimativa da difusividade binária de WILKE-CHANG é, em essência, uma modificação empírica da relação STOKES-EINSTEIN e pode ser usado quando o soluto está diluído no solvente [REID *et al.*, 1988]:

$$D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-12} (\phi PM_B)^{0,5} T}{\mu_B V_{A,eb}^{0,6}} \quad (2.18)$$

Onde:

D_{AB} : difusividade binária (m²/s).

PM_B : peso molecular do solvente.

μ_B : viscosidade do solvente (cP).

$v_{A,eb}$: volume molar do soluto A (cm³/gmol) em sua temperatura normal de ebulição, podendo ser predito pelo método de contribuição de grupos de Le Bas [REID *et al.*, 1988].

ϕ : é um parâmetro de associação do solvente que é igual a 2,6 (água), 1,9 (metanol), 1,5 (etanol), 1,0 (não-associado).

Diversos autores mencionam que o desvio médio está em torno de 10% [REID *et al.*, 1988]. GEANKOPLIS [1993] menciona que esta equação prediz difusividades com desvios médios de 10 a 15%, para soluções aquosas, e aproximadamente 25%, para as não-aquosas.

2.6.4 Determinação do coeficiente de difusão [Método de TAYLOR-ARIS]

DEBENEDETTI [1984] menciona que o uso da cromatografia supercrítica para o estudo dos coeficientes de difusão representa uma aplicação da teoria da dispersão de TAYLOR. A base da teoria para medir traços de algum soluto num tubo cilíndrico capilar foi

desenvolvida por TAYLOR e ARIS. Depois, ALIZADEH *et al.* [1980], citado por FUNAZUKURI *et al.* [1992] fizeram uma análise rigorosa dessa técnica para medir o coeficiente de difusão molecular.

LIONG *et al.* [1992] mencionam que este método envolve a injeção de um pequeno pulso de soluto num solvente puro, que escoar em regime laminar, através de um tubo circular capilar. O pulso de soluto, após um tempo de residência suficiente, estará normalmente distribuído, e o coeficiente de difusão pode ser obtido por uma análise do tipo de pico observado. SUN e CHEN [1985] mencionaram que a distribuição gaussiana da concentração do soluto na saída do capilar possibilita um meio para calcular a difusividade binária a partir da dispersão observada.

DEBENEDETTI [1984] afirma que o coeficiente de difusão obtido por esta técnica é uma função da velocidade do solvente, do raio do capilar, do perfil dos picos de concentração e do tempo de residência do soluto. Os coeficientes de difusão são obtidos através da solução de uma equação diferencial que relaciona o transporte difusivo (na direção radial) e convectivo (na direção axial). Essa técnica pode ser classificada como hidrodinâmica e tem sido aplicada para gases e para sistemas líquidos. O método hidrodinâmico sempre deve ser utilizado em diluição infinita [DEBENEDETTI, 1984].

2.6.5 Transferência de massa por convecção

2.6.5.1 Cálculo do coeficiente volumétrico de transferência de massa, em estado estacionário [Método de TAN *et al.*, 1988]

Esse método descreve a dissolução de um componente contido em um leito empacotado, provocada pelo escoamento de CO₂ supercrítico ao longo do mesmo. As seguintes suposições são necessárias: estado estacionário, os efeitos de dispersão axial e radial são desprezíveis, a concentração de equilíbrio prevalece na superfície, o coeficiente de transferência de massa é independente da concentração [TAN *et al.*, 1988].

O balanço diferencial de massa, para a fase solvente, nestas condições, pode ser descrito como:

$$V \frac{d\mathfrak{G}}{dz} - k_f a_o (\mathfrak{G}^* - \mathfrak{G}) = 0 \quad (2.19)$$

Sendo \mathfrak{G}^* a concentração de equilíbrio; e a condição de contorno para a equação (2.19) é dada por:

$$z = 0; \quad \mathfrak{G} = 0 \quad (2.20)$$

Sendo sua solução dada por:

$$\frac{\mathfrak{G}_s}{\mathfrak{G}^*} = 1 - \exp\left[-k_f a_o \frac{H_t}{V}\right] \quad (2.21)$$

Onde \mathfrak{G}_s é a concentração na saída do extrator de comprimento H_t , e V é a velocidade superficial.

2.6.5.2 Determinação do coeficiente de transferência de massa, em estado não-estacionário

LEE *et al.* [1986] e LACK [1985], citados por SOVOVÁ [1994], descreveram um modelo para uma situação na qual o solvente escoava axialmente com velocidade superficial V , através de um leito de material em um extrator cilíndrico. O solvente está livre de soluto na entrada do extrator, a temperatura e a pressão são consideradas constantes. A camada

sólida é homogênea em relação ao tamanho da partícula e à distribuição inicial de soluto; sendo H a altura do leito, ε , a porosidade e Y^* , a solubilidade.

A quantidade de soluto contida inicialmente na fase sólida, O , divide-se em massa de soluto que é facilmente acessível, G , e massa de soluto que não é acessível, K .

$$O = G + K \quad (2.22)$$

A quantidade de massa na fase sólida livre de soluto, I , permanece constante durante a extração.

A concentração inicial de soluto é dada por:

$$X(t = 0) = X_o = O/I = X_G + X_K = G/I + K/I \quad (2.23)$$

A equação de balanço de massa para a fase solvente num segmento diferencial do leito, com as suposições —estado não-estacionário, a dispersão axial do óleo no solvente (CO_2 supercrítico) é desprezível comparada com o fluxo convectivo, a concentração de óleo é pequena, densidade do solvente e velocidade de fluxo constantes— é:

$$\varepsilon \rho \frac{\partial Y}{\partial t} + \rho V \frac{\partial Y}{\partial z} = k_r a_o (Y^* - Y) = J(X, Y) \quad (2.24)$$

Um balanço similar pode ser escrito para a fase sólida:

$$-(1-\varepsilon)\rho_s \frac{\partial X}{\partial t} = k_f a_o (Y^* - Y) = J(X, Y) \quad (2.25)$$

Sendo as condições inicial e de contorno dadas por:

$$t = 0; \quad Y = 0; \quad 0 < z < H \quad (2.26)$$

$$t = 0; \quad 0 < z < H; \quad X = X_0 \quad (2.27)$$

$$t > 0; \quad z = 0; \quad Y = 0 \quad (2.28)$$

Além de se conhecer a relação de equilíbrio:

$$Y^* = f(X)_{T,P} \quad (2.29)$$

As equações anteriores foram resolvidas por LEE *et al.* [1986], por método numérico, conhecendo-se as relações de equilíbrio entre o solvente e o material e os parâmetros V , ε , e ρ_s , que podem ser determinados independentemente. Só uma variável é desconhecida (k_f), e deve-se assumir, para a solução numérica, valores de k_f , até encontrar aquele que provoque o menor desvio entre o valor experimental e o calculado para a concentração de saída do extrator. Para comparar as curvas de extração obtidas experimental e teoricamente, nas concentrações de óleo na fase solvente à saída do extrator ($Y_s(t)$), calcula-se a quantidade total de massa de óleo extraída:

$$M_e(t) = m \int_0^t Y_s(t) dt \quad (2.30)$$

Onde \dot{m} denota a vazão mássica do solvente; $M_e(t)$ é calculada e comparada com os valores experimentais.

LACK [1985], citado por SOVOVÁ [1994], resolveu as equações (2.24) e (2.25), com as condições inicial, de contorno e de equilíbrio das equações (2.26), (2.27), (2.28) e (2.29), analiticamente para obter a curva de extração como função da quantidade de solvente, onde os dados experimentais devem ser expressos em termos do tempo real ou da quantidade de solvente consumido. A solução das equações anteriores foi apresentada em termos da quantidade de óleo extraído e em função da quantidade específica de solvente q (quantidade total de solvente por quantidade de sólido inerte), concentrações X_o , X_K e Y^* , e os parâmetros U e W .

Para: $q < q_m$:

$$e = qY^*[1 - \exp(-U)] \quad (2.31)$$

Para: $q_m \leq q < q_n$:

$$e = Y^*[q - q_m \exp(u_w - U)] \quad (2.32)$$

Para: $q \geq q_n$:

$$e = X_o - \frac{Y^*}{W} \ln \left\{ 1 + \left[\exp(W X_o / Y^*) - 1 \right] \exp \left[W(q_m - q) X_K / X_o \right] \right\} \quad (2.33)$$

Onde:

$$q_m = \frac{(X_o - X_K)}{Y^* U} \quad (2.34)$$

$$q_o = q_m + \frac{1}{W} \ln \frac{X_K + (X_o - X_K) \exp(W X_o / Y^*)}{X_o} \quad (2.35)$$

$$\frac{u_w}{U} = \frac{Y^*}{W X_o} \ln \frac{X_o \exp[W(q - q_m)] - X_K}{X_o - X_K} \quad (2.36)$$

O subíndice m indica o início do período de extração de óleo do interior das partículas; o subíndice n indica o final do período de extração do soluto de fácil acesso; o subíndice w indica a coordenada no limite entre a extração rápida e a lenta.

O parâmetro U é diretamente proporcional ao coeficiente de transferência de massa na fase solvente e inversamente proporcional à vazão do solvente:

$$U = \frac{k_f a_o \rho}{\left[\frac{o}{q(1-\varepsilon)\rho_s} \right]} \quad (2.37)$$

Onde q^o representa a taxa de solvente por massa na fase sólida livre de soluto.

Similarmente, o parâmetro W é diretamente proporcional ao coeficiente de transferência de massa na fase sólida e inversamente proporcional à vazão do solvente:

$$W = \frac{k_s a_o}{q^o(1-\varepsilon)} = k_w U Y^* / X_K \quad (2.38)$$

Onde k_w é o parâmetro do modelo de LACK [1985], proposto por SOVOVÁ [1994], que representa uma constante entre 0 e 1 e indica o fator de extração.

2.6.5.3 Modelo de transferência de massa, considerando que existe dispersão axial

REESE [1992] e ZWIEFELHOFER [1994], citados por BRUNNER [1994], apresentaram um modelo simples para calcular o curso e o resultado da extração, com as seguintes considerações:

- Distribuição de equilíbrio entre o sólido e o solvente supercrítico (isoterma de adsorção).
- Difusão no sólido (o coeficiente de difusão efetivo é definido pelo modelo de transporte).
- Transferência de massa da superfície do sólido para a fase supercrítica.
- Dispersão axial (coeficiente de dispersão efetivo, considerando a não-homogeneidade do leito fixo, distribuição do solvente e a influência da gravidade).

O balanço de massa na fase fluida, no extrator de leito fixo, é:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} - \frac{V}{\varepsilon} \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{X}}{\partial t} \quad (2.39)$$

O balanço de massa na fase sólida no extrator é:

$$\frac{\partial \bar{X}}{\partial t} = a_o k_{oG} \left[y - \bar{X} \frac{k(\bar{X})}{\rho_s} \right] \quad (2.40)$$

O equilíbrio entre a fase fluida e a fase sólida é definido pela equação:

$$k(\bar{X}) = K_1 \bar{X} \exp(-K_2) \quad (2.41)$$

O coeficiente global de transferência de massa é:

$$\frac{k_f}{k_{oG}} = 1 + \frac{Bi k(\bar{X})}{6} \quad (2.42)$$

Sendo:

$$Bi = \frac{k_f b k(\bar{X})}{D_{ef}} \quad (2.43)$$

Com:

a_o : área superficial da fase sólida.

b : raio da partícula.

D_{ax} : coeficiente de dispersão axial.

D_{ef} : coeficiente de difusão efetiva na fase sólida.

K_1 e K_2 : coeficientes da isoterma de adsorção.

k_f : coeficiente de transferência de massa na fase fluida.

$k(\bar{X})$: coeficiente de distribuição de equilíbrio entre a fase sólida e a fase fluida:

$$k(\bar{X}) = \frac{Y}{\bar{X}} \quad (2.44)$$

k_{oG} : coeficiente global de transferência de massa relativo à fase fluida.

t : tempo de extração.

V : velocidade linear do solvente.

\bar{X} : concentração média do soluto a extrair na fase sólida.

Y : concentração do soluto no fluido.

z : coordenada na direção axial.

ϵ : porosidade.

ρ_s : densidade do sólido.

O modelo pode ser usado para simular a concentração média em função do comprimento do leite e do tempo de extração.

2.6.6 Transferência de massa difusional

BIRD *et al.* [1960] mencionam que o fluxo convectivo pode usualmente ser zero em sólidos, e a transferência de massa pode ser tratada como um processo de difusão efetiva, sendo que a equação, que governa o transporte de massa, em estado não-estacionário, é dada pela segunda lei de Fick. Nesse caso, o coeficiente de difusão binária de massa é substituído por um coeficiente empírico, denominado coeficiente efetivo de difusão de massa. Tal parâmetro, como será discutido posteriormente, engloba os vários mecanismos presentes na transferência de massa entre uma fase sólida, não-homogênea (material de origem vegetal e animal), e uma fase fluida.

2.6.6.1 Modelo de transferência de massa para partículas de forma esférica [BRUNNER, 1994]

A distribuição de concentração para uma partícula de forma esférica, em estado não-estacionário, durante o processo de extração, pode ser expressa pela segunda lei de FICK:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{ef} \left[\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial X}{\partial r} \right] \quad (2.45)$$

Sendo as condições inicial e de contorno:

$$X = X_0 \quad \text{para } t = 0 \quad \text{e} \quad 0 \leq r \leq b \quad (2.46)$$

$$\frac{\partial X}{\partial r} = \text{finito} \quad \text{para } r = 0 \quad \text{e} \quad t > 0 \quad (2.47)^1$$

$$k_f \left(X_b - \frac{Y}{k(X)} \right) = -D_{ef} \frac{\partial X}{\partial r} \quad \text{para } r = b \quad \text{e} \quad t > 0 \quad (2.48)$$

Onde:

b : raio da partícula.

D_{ef} : coeficiente de difusão efetivo.

k_f : coeficiente de transferência de massa na fase fluida.

r : coordenada radial da partícula.

X : concentração de soluto no sólido.

Y : concentração de soluto na fase fluida.

A concentração média do soluto na partícula é obtida pela integração do perfil de concentração no volume da partícula v :

$$X_m = \frac{3}{X_o \pi b^3} \int_0^b [4\pi r^2 X(r, t)] dr \quad (2.49)$$

¹ Observe-se que, na referência original [BRUNNER, 1994], foi usada a condição de contorno:

$\frac{\partial X}{\partial r} = 0$, mas essa condição resulta numa solução para o perfil de concentração, onde os coeficientes da solução da equação, em $r = 0$, não podem ser determinados. Dessa maneira, a determinação dos parâmetros do modelo, por exemplo D_{ef} , não é possível.

No caso de a extração ser heterogênea (mudanças de fases na interface), o coeficiente de partição para o transporte dos componentes deve ser considerado e, em muitos casos, é dado pelo coeficiente de partição no equilíbrio termodinâmico:

$$k(X) = \frac{Y}{X} \quad \text{para} \quad r = b \quad (2.50)$$

2.6.6.2 Modelo de difusão radial [Método de DEL VALLE e AGUILERA, 1989]

A difusão radial no estado não-estacionário de um soluto, através de um meio isotrópico, com geometria cilíndrica, é governada pela segunda Lei de Fick. A equação de transferência de massa, em sua forma adimensional, é dada por:

$$\frac{\partial \psi}{\partial Fo} = \frac{1}{R} \frac{\partial \psi}{\partial R} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial R^2} \quad (2.51)$$

Onde:

$$\psi = \frac{X - X^*}{X_o - X^*} \quad (2.52)$$

$$R = \frac{r}{a} \quad (2.53)$$

$$Fo = \frac{D_{ef} t}{a^2} \quad (2.54)$$

a : raio do cilindro.

X : concentração do óleo no sólido, na posição r no tempo t .

X_0 : concentração inicial do óleo no sólido.

X^* : concentração do óleo no sólido no equilíbrio com o CO_2 .

D_{ef} : difusividade efetiva do soluto no sólido.

Considerando que inicialmente ($Fo = 0$) o conteúdo de óleo está uniformemente distribuído em todo o cilindro, durante a extração, o substrato na interface sólido-solvente ($R = 1$) estará sempre em equilíbrio com a fase solvente. Então, as condições inicial e de contorno são:

$$\psi(R, 0) = 1 \quad (2.55)$$

$$\psi(1, Fo) = 0 \quad (2.56)$$

$$\left. \frac{\partial \psi}{\partial R} \right|_{(0, Fo)} = \text{finito} \quad (2.57)^2$$

² Observe-se que, na referência original [DEL VALLE e AGUILERA, 1989], foi usada a condição de contorno $\frac{\partial X}{\partial r} = 0$, mas essa condição resulta numa solução para o perfil de concentração, onde os coeficientes da solução da equação, em $r = 0$, não podem ser determinados. Dessa maneira, a determinação dos parâmetros do modelo, por exemplo D_{ef} , não é possível.

A solução da equação diferencial foi desenvolvida pelo método das diferenças finitas.

O valor da difusividade foi avaliado pela equação:

$$D_{ef} = N \Delta Fo a^2 / t \quad (2.58)$$

Sendo ΔFo o intervalo de tempo adimensional, no qual os valores $\bar{\psi}_i(N)$ preditos coincidem com os valores experimentais de conteúdo residual de oleoresina ($\bar{\psi}_i^{obs}$) e N , a fração de volume.

2.6.6.3 Modelo de transferência de massa para partículas em forma de placa [BRUNNER, 1994]

Admitindo-se que o leito fixo consiste em partículas do mesmo tamanho e geometria (placas de comprimento 2ℓ), o processo de transferência de massa pode ser modelado pela segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \quad (2.59)$$

Com as seguintes condições inicial e de contorno:

$$X = X_0 \quad \text{para: } t = 0 \quad \text{em} \quad -\ell \leq z \leq \ell \quad (2.60)$$

$$X = 0 \quad \text{para: } z = \ell \quad \text{em} \quad t \geq 0 \quad (2.61)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = 0 \quad \text{para: } z = 0 \quad \text{em } t \geq 0 \quad (2.62)$$

Se D_{ef} é constante e $Bi \rightarrow \infty$, a média volumétrica da solução para uma geometria em forma de placa é dada por:

$$1 - E(t) = \sum_{p=0}^{\infty} C_p \exp(-q_p^2 Fo) \quad (2.63)$$

Sendo:

$$C_p = \frac{8}{\pi^2 (2p+1)^2} \quad (2.64)$$

$$q_p = \left[\frac{(2p+1)\pi}{2} \right] \quad (2.65)$$

$p = 0, 1, 2, \dots$

m_{et} = massa do extrato no sólido no tempo t .

m_{eo} = massa do extrato no sólido no tempo $t = 0$.

Fo = número de Fourier.

$E(t)$ = grau de extração, definido pela equação:

$$1 - E(t) = \frac{m_{et}}{m_{eo}} \quad (2.66)$$

3. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho de pesquisa foi feito no Laboratório de Separações Físicas LASEFI - DEA - FEA e no Laboratório de Fitoquímica do Instituto Agronômico de Campinas.

3.1 Matéria prima

O cravo-da-índia foi comprado no mercado municipal de Campinas, assegurando-se de que se tratava do mesmo produtor.

Posteriormente, efetuou-se um acondicionamento do material, que consistiu numa limpeza manual com ajuda de peneiras de mesh nº 6 e 8 (marca Telastem Peneiras para Análises Ltda.), para retirar galhos, folhas, pedras, pó, outros materiais estranhos, e seleção para tirar cravos deteriorados em consequência do transporte. Colocou-se o cravo-da-índia limpo e selecionado em baldes de plástico fechados hermeticamente para sua posterior estocagem em freezer doméstico a uma temperatura de, aproximadamente, -5° C.

3.2 Determinação do teor de óleo por extração com solventes

Método recomendado por PEARSON [1973], que consistiu em pesar 3 g (w_t) de cravo-da-índia previamente moído, em um cartucho feito previamente de papel filtro, tampá-lo levemente com algodão previamente desengordurado e colocá-lo num extrator tipo soxhlet, utilizando-se hexano como solvente. O material extraído com hexano foi recuperado num balão. É muito importante que o material, no balão, jamais esteja seco durante a extração, caso contrário alguns componentes voláteis poderão se perder. Em outras palavras, sempre deve haver solvente no balão. Após quatro horas de extração, para remover parte do solvente, o balão foi retirado do extrator e colocado em um rotavapor com aquecimento. Em seguida, colocou-se o balão contendo o óleo e a pequena quantidade de solvente restante sobre uma bancada e removeu-se o solvente residual por meio de uma corrente de

ar. O fluxo de ar foi interrompido quando a pequena quantidade de solvente desapareceu (quando apenas o cheiro de óleo volátil foi captado).

Depois, o balão foi transferido para um dessecador, onde permaneceu durante uma noite. No dia seguinte, o balão foi pesado (w_o); após, foi lavado e seco em estufa (marca FANEM, modelo 320-SE) a 100°C , sendo logo resfriado num dessecador e posteriormente pesado (w_b). A quantidade de óleo contida na amostra foi $(w_o - w_b)/w_t$.

3.3 Rendimento de óleo extraível com dióxido de carbono

Para obter o rendimento de óleo total extraível com CO_2 , utilizou-se o equipamento de extração com CO_2 , à alta pressão, instalado no LASEFI e utilizado por RODRIGUES [1996].

3.4 Moagem do material

De acordo com as necessidades de material para os experimentos, retirava-se cravo-da-índia do freezer.

O material ainda frio foi moído, utilizando-se um moinho para laboratório (marca MARCONI, modelo MA-345), tipo hélice, com camisa para circulação de água. A moagem foi realizada por batelada, utilizando-se, aproximadamente, 25 gramas de material por um tempo de 15 segundos, evitando-se, assim, o aquecimento do material e possíveis perdas de componentes voláteis.

3.5 Granulometria do material

Para poder formar o leito posteriormente, foram utilizadas somente partículas de cravo-da-índia que passam pela abertura do mesh n° 32.

O material moído foi classificado de acordo com o tamanho da partícula, que consistiu em utilizar 100 gramas de cravo-da-índia moído e passá-lo, de modo sucessivo, por uma série

de peneiras com mesh progressivamente decrescente: 32, 35, 42, 48, 60, e 65, colocadas em um vibrador de peneira para análises granulométrica (marca BERTEL, série 8703, tipo magnético), por 25 minutos, onde as partículas, de acordo com o seu tamanho, vão passando através de uma peneira e sendo retidas por outra. Depois disso, a quantidade de massa retida em cada peneira foi pesada numa balança semi-analítica (marca MARTE, série A S 200), com capacidade para 200 g, com precisão de $\pm 0,01$ g.

O diâmetro médio geométrico (d_{gw}), de acordo com o método (ASEA S319.2) recomendado pela ASAE Standard [ASAE, 1993], é:

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

Sendo:

$$\bar{d}_i = (d_i \cdot d_{i+1})^{0,5} \quad (3.2)$$

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

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

w_i = massa do material retida na i-ésima peneira.

3.6 Formação do leito densificado

O produto moído foi compactado manualmente, tendo sido socado com ajuda de uma bagueta de vidro de 1 cm de diâmetro, dentro de uma matriz cilíndrica oca (feita de seringas

hipodérmicas descartáveis) para a formação de cilindros, cujas dimensões foram de 2,17 cm de diâmetro e comprimentos entre 6,2 e 7,2 cm, mostrados no Apêndice J (dimensões obtidas com base nas provas preliminares, explicado no Item 4.1), com densidade uniforme e com peso inicial conhecido, pesado numa balança analítica (marca SARTORIUS, modelo A 200 S), com capacidade para 200 g, e precisão de $\pm 0,0001$ g. Posteriormente, os cilindros de cravo-da-índia foram recobertos por uma malha tubular cirúrgica (marca T M ORTHOPAEDIC, de 15 m de comprimento e 4 cm de largura, 100% algodão), para evitar deformações, estando prontos para serem colocados no extrator.

3.7 Densidade aparente do leite

Mediu-se a altura e diâmetro dos cilindros, formados a partir da compactação do cravo-da-índia moído, com um paquímetro (marca MITUTOYO, escala: 0 - 200 mm, sub.: 0,05 mm), e calculou-se o volume. A quantidade de massa ocupada nesse volume foi pesada, e a densidade aparente do leite determinada a partir do quociente da massa e do volume. Nos ensaios, usou-se 9 cilindros, colocados, um após o outro, sem deixar espaço entre eles, no interior do extrator.

3.8 Equipamento de extração

A linha de extração foi montada no Laboratório de Separações Físicas e consta de seis componentes básicos (ver Figura 3.1):

- a) Reservatório I - cilindro sifonado, de aço inoxidável, contendo 25 kg CO₂ pressurizado a condições de 70 bar a 298 K, fornecido pela LIQUID CARBONIC.
- b) Reservatório II - cilindro sifonado, de aço inoxidável, com 200 cm³ de capacidade, encamisado.
- c) Extrator de Leite Fixo - coluna encamisada, de 0,0217 m de diâmetro interno e 0,587 m de comprimento, confeccionada em aço inoxidável 304L. Acopladas às extremidades da coluna, foram colocadas telas de aço inoxidável, de 200 mesh de abertura interna,

utilizadas para impedir a passagem de material em pó. As extremidades da coluna foram rosqueadas com tampas providas de conexão para tubulação, tudo em aço inoxidável, que continham, na sua base, anéis de teflon para, assim, ter um bom encaixe e vedação.

- d) Válvula micrométrica - válvula agulha para controle de fluxo, com indicação graduada de regulagem, marca AUTOCLAVE ENGINEERS INC., série 10VRMM2812.
- e) Separador - à saída da válvula micrométrica, havia uma serpentina capilar de aço inoxidável. No fim dessa serpentina, estava conectada uma rolha de borracha (previamente recoberta de teflon), onde encaixava-se a boca de um frasco de vidro tipo penicilina, de 20 ml de capacidade, para recuperar o óleo em estado líquido. A mesma rolha também comunicava-se ao medidor de vazão por meio de uma tubulação flexível de borracha (com diâmetro interno de 0,3 cm), por onde escoava o CO₂ em estado gasoso.
- f) Medidor de vazão - aparelho descrito por SANT'ANA [1996], que consiste em um dispositivo que media o deslocamento de películas de sabão, denominado bolhometro, desenvolvido pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Esse dispositivo consiste em uma bureta de 100 ml de capacidade, provida de um dosador na sua base, contendo uma solução diluída de detergente comercial (0,2 v/v), estando a sua entrada ligada a uma tubulação, com o CO₂ proveniente do sistema do separador.

O sistema também continha:

- Manômetros: marca TERBRASMA, série 2541, escala de medição: 0 - 100 kg-f/cm² (sub.: 1 kg-f/cm²); manômetro marca WHITE MARTINS, escala de medição: 0 - 300 kg-f/cm² (sub.: 10 kg-f/cm²).
- Tubos de aço inoxidável 316, sem costura, de 6,35 x 0,89 mm, marca SANDVICK.
- Diversas conexões para tubos de aço inoxidável, marca DETROIT, tipo D-SEAL.
- Válvulas de agulha, marca DETROIT, série 1800, tipo globo (reto), de aço inoxidável.

As tubulações foram isoladas com borracha sintética (neoprene).

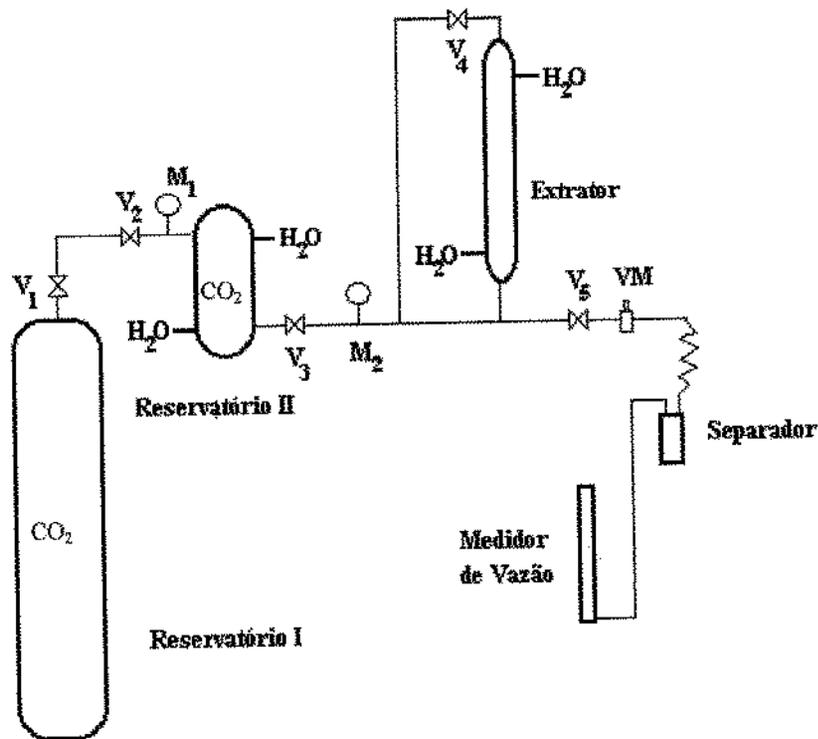


Figura 3.1 Unidade de extração

3.9 Procedimento experimental

As válvulas V₁ e V₂ sempre ficavam abertas para que o reservatório II tivesse CO₂. Uma hora antes de ser colocado o extrator na linha de extração, ligava-se o banho de resfriamento do reservatório II (marca TECNAL, modelo TE - 184, sensibilidade ± 1 K, com controle automático e recirculação de água), sendo a pressão do CO₂ controlada pelo aquecimento do reservatório I, mediante uma fita aquecedora (marca FISATON, modelo - 5, de 5 cm de largura), ligada a um controlador eletrônico de temperatura (marca DYNASENSE, modelo 2156-00), para se alcançar as condições pré-estabelecidas de operação (pressão e temperatura).

Posteriormente, os 9 cilindros contendo o cravo-da-índia, descritos no item 3.6, foram colocados no extrator, montado na linha de extração, logo ligando-se o banho de resfriamento do extrator (marca TECNAL, modelo TE - 184, sensibilidade ± 1 K, com controle automático e recirculação de água) à temperatura desejada.

Após uma hora e meia, abriu-se a válvula V_3 , iniciando-se o escoamento do CO_2 através do leite. Ao ser atingido o equilíbrio de pressões no extrator, isolou-se um dos lados do extrator, fechando-se a válvula V_4 , de modo a representar um sólido finito. Em seguida, abriram-se as válvulas V_5 e micrométrica (que servem para expandir e controlar a velocidade de saída do CO_2), que são aquecidas por fitas de aquecimento (marca FISATON, modelo -5, de 2,5 cm. de largura) ligadas a controlador eletrônico de temperatura (marca DYNA-SENSE, modelo 2156-00). Isso se faz para que, no momento da expansão, o CO_2 não congele. A abertura destas válvulas (V_5 e micrométrica) foi o que permitia manter constante a mínima velocidade de escoamento do CO_2 , procurando assim evitar o possível acúmulo de óleo na fase fluida (ver discussões nos itens 3.10.2 e 4.4.1)

O óleo foi coletado na saída, em frasco de vidro tipo penicilina de 20 ml de capacidade. O material coletado é fechado hermeticamente com rolha de borracha, previamente recoberta com fita de teflon, lacrado com lacre de alumínio e, depois, colocado em freezer para posteriores análises por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

Após a etapa de despressurização, a velocidade do CO_2 foi calculada a partir do tempo de ascensão (medido com um cronômetro marca TECHNOS 1/100 segundos) das bolhas de detergente na bureta. Mediu-se as condições ambiente com um barômetro, (marca FISHER, tipo 104, modelo 5907, 900 - 1060 mbar, $\pm 0,5$ mbar) e com um termômetro (marca INCOTEM, escala: 0 - 100°C).

O tempo de escoamento do líquido subcrítico foi de sete horas, e após esse período foi fechada a válvula V_3 , para lenta despressurização do extrator (90 minutos). Logo após a completa descompressão, os cilindros compactados foram retirados do extrator, colocados no dessecador, para evitar mudanças na umidade, até estar em equilíbrio com a temperatura ambiente. Finalmente, foram pesados, para determinação da massa perdida pela amostra, que corresponde à quantidade de óleo extraído.

3.9.1 Plano experimental

Na Tabela 3.1, mostra-se o plano experimental empregado para as diferentes condições de extração com CO₂ líquido, um fatorial completo sem repetição com dois níveis de pressão e seis de temperatura. Os níveis de pressão e temperatura foram escolhidos, respeitando-se as limitações do equipamento experimental. Estabeleceu-se uma variação da temperatura de 2 em 2°C (erro experimental de medida $\pm 0,5^\circ\text{C}$) com o objetivo de analisar o efeito dessa variável no sistema de modo “quase contínuo”.

Tabela 3.1 Plano experimental

Temperatura (°C)	Pressão (bar)
10	69,7
18	64,7
12	69,7
20	64,7
16	69,7
10	64,7
14	69,7
12	64,7
18	69,7
16	64,7
20	69,7
14	64,7

3.10 Cálculos auxiliares

3.10.1 Vazão do solvente

A vazão do solvente foi calculada a partir da equação dos gases ideais.

$$\varphi_{CO_2} = \frac{P_o V PM}{T_o R t} \quad (3.3)$$

Onde:

φ = vazão do solvente na saída do extrator (g CO₂/s).

P_o = pressão ambiente.

V = volume deslocado pelo CO₂ (l), determinado pelo medidor de vazão descrito anteriormente (item 3.8).

T_o = temperatura ambiente (K).

PM = peso molecular do CO₂.

R = constante universal dos gases.

t = tempo em segundos.

3.10.2 Perfil de concentração

Para obter o perfil de concentração, os valores de concentração expressos em forma adimensional foram graficados em função da profundidade do leito (ver Apêndice J). A concentração expressa em forma adimensional foi calculada a partir da equação:

$$\Psi_{\text{exp}} = \frac{X(t = 7\text{horas}) - Y_1 / k(\bar{X})}{X_o - Y_1 / k(\bar{X})} \quad (3.4)$$

Onde X_o é o teor inicial de óleo essencial, e $X(t = 7 \text{ horas})$ é a concentração de óleo após 7 horas de escoamento do CO_2 .

Considerando que $Y_1 = 0$, devido a que evitou-se o acúmulo de óleo na fase solvente (consideração explicada no item 4.4.1), a equação anterior fica da seguinte forma:

$$\Psi_{\text{exp}} = \frac{X(t = 7\text{horas})}{X_o} \quad (3.5)$$

3.10.3 Determinação do coeficiente de difusão efetivo

Duas metodologias foram utilizadas para a determinação do coeficiente de difusão efetivo.

A primeira consistiu na estimativa do coeficiente de difusão efetivo, a partir da solução analítica do modelo de transferência de massa em estado não-estacionário, em um meio semi-infinito, com coeficiente de difusão efetivo constante [SCHWARTZBERG e CHAO, 1982]:

$$\Psi = \frac{X - Y_1 / k(\bar{X})}{X_o - Y_1 / k(\bar{X})} = \text{erf} \left[\frac{z}{\sqrt{4D_{\text{ef}} t}} \right] \quad (3.6)$$

O parâmetro D_{ef} da equação (3.6) foi obtido com o pacote estatístico SAS para Windows (v. 6.08), utilizando-se o procedimento para ajuste não-linear (Proc NLin), subrotina DUD.

O segundo método consistiu na resolução da equação de transferência de massa em estado não-estacionário, em um meio finito, pelo método de diferenças finitas, para os casos em que o coeficiente de difusão é constante e quando depende da concentração (função exponencial e potencial). Para a estimativa dos parâmetros dos modelos, empregou-se o método simplex modificado de NELDER e MEAD [KUESTER e MIZE, 1973] (ver Apêndice D). Para a determinação do coeficiente de difusão efetivo, empregou-se um programa escrito em linguagem Quick Basic.

O ajuste de cada um dos modelos foi avaliado através do erro relativo médio:

$$\% \bar{e}_r = \frac{\sum_{i=1}^{N_p} \left[\frac{|\psi_{pred_i} - \psi_{exp_i}|}{\psi_{exp_i}} \right]}{N_p} \quad (3.7)$$

Onde N_p é o número de pontos experimentais, e ψ_{pred_i} e ψ_{exp_i} são as concentrações preditas e experimentais expressas adimensionalmente. Os valores ψ_{pred_i} foram preditos pelos modelos mencionados (ver equações (3.6), (g.9) e (h.15)).

3.11 Identificação e quantificação dos componentes do óleo de cravo-da-índia

A determinação da composição e a identificação dos principais componentes do óleo essencial de cravo-da-índia provenientes das diferentes extrações foram feitas por análises de cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

3.11.1 Análise cromatográfica

A análise do óleo foi realizada num cromatógrafo gasoso (marca VARIAN, modelo 3300), no Laboratório de Separações Físicas (DEA-FEA), utilizando-se uma coluna capilar

(30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) de sílica fundida tendo como fase estacionária 100% metil silicose (DB-1), detector de ionização de chama (ar sintético e hidrogênio), com hidrogênio como gás de arrastre, temperaturas do injetor e do detector de 200 e 300°C, respectivamente, e com programação de: 50 - 300°C, 10°C/min, fluxo de gás de 1,0 ml/min. Foi injetado 0,1 microlitro de solução, modo splitless com 35 segundos de injeção, e atenuação 4.

3.11.2 Análise cromatográfica por espectrometria de massas

Utilizou-se um cromatógrafo gasoso, acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM) (marca SHIMADZU, modelo QP-5000), do Laboratório de Fitoquímica do Instituto Agrônomo de Campinas, tendo como método de ionização o impacto de elétrons (70 eV), com coluna capilar (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) de sílica fundida, fase 100% metil silicose (DB-1), sendo hélio o gás de arrastre, com temperaturas do injetor e do detector de 240 e 230°C, respectivamente, fluxo de gás de 1,7 ml/min e com a seguinte programação: 50°C - 280°C, 10°C/min. As amostras foram diluídas em acetato de etila e foi injetado um volume de 1 microlitro de solução, com split de 1/35. A identificação dos principais constituintes químicos foi baseada na comparação de seus espectros de massa com o banco de dados do sistema CG-EM [WILEY 139. Lib.] e dados de literatura [STENHAGEN *et al.*, 1974; McLAFFERTY e STAUFFER, 1989].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Testes preliminares

Os testes preliminares consistiram em estabelecer uma metodologia capaz de determinar o coeficiente de difusão efetivo.

Primeiro, realizaram-se experimentos para a escolha de um método que permitisse quantificar rapidamente o teor de óleo retido no material após a extração com CO₂. Tentou-se determinar o teor residual, empregando-se a extração com solventes orgânicos. Essa técnica demonstrou-se muito demorada e inconveniente, pois várias análises seriam necessárias em cada ensaio para se estabelecer o perfil de concentrações.

Verificou-se que o melhor método seria determinar a quantidade de óleo retido (ou não-extraído) por pesagem, através da diferença de peso. Procurou-se um material que tivesse um teor de óleo elevado para permitir a quantificação através da pesagem, motivo que resultou na escolha do cravo-da-índia. Assim, pela grande quantidade de óleo que possui, o cravo-da-índia, um sistema real, pode ser utilizado como um sistema modelo.

O passo seguinte foi encontrar uma metodologia que permitisse realizar um bom empacotamento. Foi escolhida a compactação, com a ajuda de uma bagueta de vidro, do cravo-da-índia moído dentro de uma matriz cilíndrica oca.

A seguir, procurou-se um material inerte que pudesse ser usado para manter a forma do cravo-da-índia compactado. Pesquisou-se no mercado diferentes tipos de tecidos, encontrando-se como material adequado a malha tubular, para fins cirúrgicos, de 100% algodão.

A etapa seguinte foi determinar as dimensões dos cilindros que formariam o leito dentro do extrator; após 10 testes, determinou-se que cilindros com comprimentos entre 6,2 e 7,2 cm (mostrados nas Tabelas J.1 até J.12, no Apêndice J) e 2,17 cm de diâmetro eram os mais adequados, pois permitiam determinar, com a necessária precisão, a quantidade de óleo

retido no material. Em cada experimento, o extrator continha 9 cilindros. A pesagem dos mesmos, antes e após a experiência, permitiu estabelecer o perfil de concentrações.

Em seguida, determinou-se a posição na qual o extrator deveria ser instalado, na linha de extração. Uma série de testes foi feita, tentando adequar a montagem a um sólido finito.

Para isso, um dos extremos do extrator era isolado, mas, devido à pressão do CO₂, o leito comprimia-se em um dos lados, fazendo com que o óleo ficasse retido neste extremo, por efeito de compressão. Para evitar isso, foram realizados experimentos onde permitiu-se o escoamento de CO₂ pelos dois lados do extrator, a diferentes tempos, e depois isolava-se um dos lados. Testou-se tempos entre 0 e 90 segundos. Encontrou-se que, com 15 segundos, conseguia-se evitar o problema de compressão.

4.2 Caracterização do material e cálculo das propriedades físicas

4.2.1 Caracterização do material

4.2.1.1 Teor de óleo

Encontrou-se que o teor de oleoresina no cravo-da-índia obtido mediante o método de extração por solvente foi de $24,9 \pm 0,2$ %, conteúdo maior que o encontrado por RICHARD [1991], que menciona que os rendimentos em óleo essencial obtidos a partir do cravo-da-índia são de 15 a 20%. ROSENGARTEN [1969], citado por GERMER [1989], menciona que o teor de óleo no cravo está na faixa de 14 a 24%; enquanto GERMER [1989] encontrou um rendimento médio de 23%, utilizando hexana como solvente. Essas diferenças devem-se ao fato de que o teor de óleo depende de fatores como: variedade, época de colheita, maturidade e outros.

Para obter o rendimento de óleo por extração com CO₂ em condições subcríticas, foi utilizado o equipamento descrito por RODRIGUES [1996]. À pressão de 64,7 bar e temperatura de 16°C, o rendimento foi $18,9 \pm 0,1$ %; enquanto que a 69,7 bar e 16°C, o rendimento foi $18,6 \pm 0,2$ %, valores próximos aos obtidos por GERMER [1989].

O menor teor de óleo para o processo de extração com CO₂ em comparação com o obtido com solvente orgânico é devido à não-solubilização de alguns compostos mais pesados, que podem ser obtidos por extração com hexana.

4.2.1.2 Componentes do óleo

Na Tabela 4.1, mostra-se a composição do óleo, obtido às condições de 64,7 e 69,7 bar, e temperatura de 16°C, sendo que os principais componentes identificados são: eugenol, β -cariofileno, α -humuleno e acetato de eugenila, cujas fórmulas encontram-se no APÊNDICE B. Assim, SALSER [1977], citado por RICHARD [1991], menciona que o eugenol, acetato de eugenila e β -cariofileno são os componentes que determinam o sabor característico do óleo essencial. GUENTHER [1961], citado por GOPALAKRISHNAN *et al.* [1982], indica que os componentes voláteis determinantes do sabor principal do cravo são: eugenol, acetato de eugenila e cariofileno, sendo também esses os componentes predominantes.

Na Tabela 4.1, constata-se que o componente de maior concentração é o eugenol. Assim, tem-se que VERNIN *et al.* [1994] mencionam que a composição química do óleo de cravo-da-índia depende da origem, podendo o teor de eugenol variar de 48 a 91%. GOPALAKRISHNAN *et al.* [1982] afirmam que os diversos estados de maturidade afetam a composição, sendo que estados de maturidade mais avançados revelam um aumento na concentração de eugenol e um decréscimo na concentração de acetato de eugenila, devido a sua possível conversão em eugenol.

Na Tabela 4.1, observa-se também que, às pressões de 64,7 e 69,7 bar, com respeito à composição do óleo obtido, não existem maiores diferenças. RODRIGUES [1996] também encontrou que a composição dos extratos obtidos, para as diferentes condições de pressão e vazão do solvente, à temperatura de 16°C, não apresenta diferenças importantes. Tais extratos apresentaram os mesmos compostos em proporções relativamente constante, para tempos de extração próximos a 1 hora. Durante esse tempo, observou que o sistema estava no período de velocidade constante de extração, onde, para as condições do experimento, a cinética de extração é governada pela transferência de massa por convecção. Ao passo que, para tempos de extração superiores, RODRIGUES [1996] verificou uma pequena variação

($\pm 1\%$) na quantidade dos compostos como o eugenol, β -cariofileno, α -humuleno e acetato de eugenila.

Tabela 4.1 Composição do óleo de cravo-da-índia (%
mássica) obtido por extração com CO_2 a
 16°C

Componentes	64,7 Bar	69,7 Bar
Eugenol	62,21	62,37
β -cariofileno	14,97	16,36
α -humuleno	1,38	1,35
Acetato de Eugenila	21,06	19,57
Outros	0,38	0,35

4.2.1.3 Composição dos extratos para as condições de trabalho

Nos experimentos que objetivaram determinar o coeficiente de difusão de massa efetivo, utilizou-se o equipamento mostrado na Figura 3.1. Assim, para as diferentes condições de pressão e temperatura empregadas durante a extração, a composição do óleo coletado foi analisada (uma injeção no cromatógrafo gasoso), e os resultados encontram-se na Tabela 4.2. Pode-se observar que as concentrações de β -cariofileno e α -humuleno permanecem quase constantes.

Também nota-se que, à temperatura constante, a concentração de eugenol é maior à pressão de 64,7 bar, enquanto que no acetato de eugenila ocorre o contrário: as

concentrações são maiores a 69,7 bar (com exceção de 16°C, onde as concentrações são similares). Nessa Tabela, observa-se que a concentração é fortemente afetada pela temperatura à pressão de 64,7 bar, mas isso não é observado a 69,7 bar.

Tabela 4.2 Composição do óleo de cravo-da-india (% mássica) obtido por extração com CO₂ nas diferentes condições de trabalho

Temp. (°C)	Bar	Eugenol	Acetato de Eugenila	β-cariofileno	α-humuleno	Outros
10	64,7	50,14	27,60	19,77	2,10	0,39
10	69,7	48,41	28,19	19,86	2,49	1,05
12	64,7	58,62	19,50	19,81	1,60	0,47
12	69,7	49,34	27,64	19,91	2,23	0,88
14	64,7	60,14	19,08	18,90	1,53	0,35
14	69,7	50,28	27,70	19,10	2,09	0,83
16	64,7	49,67	26,77	20,44	2,34	0,78
16	69,7	48,01	26,61	21,78	2,58	1,02
18	64,7	58,69	19,28	20,02	1,63	0,38
18	69,7	51,57	26,14	19,72	2,12	0,45
20	64,7	53,43	24,97	18,86	2,05	0,69
20	69,7	51,35	26,76	19,06	2,18	0,65

4.2.1.4 Diâmetro médio das partículas

Trabalhou-se com partículas com diâmetro médio de $3,40 \cdot 10^{-4}$ m (-32 + 65 mesh), por tanto, partículas com diâmetros menores que os usados por RODRIGUES [1996] ($4,22 \cdot 10^{-4}$ m) e GERMER [1989] ($5,00 \cdot 10^{-4}$ e $1,00 \cdot 10^{-3}$ m), devido à necessidade de densificar o leito.

4.2.2 Cálculo das propriedades físicas

4.2.2.1 Densidade do leito

O leito de forma cilíndrica, descrito na seção 3.6, apresentou densidade de 882 ± 28 kg/m³, calculada a partir das medidas, feitas com um paquímetro, do raio e comprimento do mencionado cilindro (ver seção 3.7). DEL VALLE e AGUILERA [1989] trabalharam com leitos densificados de 889 e 1.212 kg/m³, formados pela compactação de partículas cujo diâmetro médio foi de $2,85 \cdot 10^{-4}$ m (-35 +100 mesh) para a extração supercrítica em cogumelos em pó. Esses autores também mencionam que a estrutura interna de um sólido compactado pode ser considerada como um sistema constituído por poros e partículas sólidas, no qual a porosidade interna decresce com o aumento da pressão aplicada durante a compactação do leito.

SANT'ANA [1996] determinou que a densidade da partícula do cravo-da-índia moído, utilizando o método picnométrico com gás hélio, foi de 1.310 kg/m³. A partir desse valor e da densidade do leito encontrada (882 ± 28 kg/m³), calculou-se o valor da porosidade do leito que foi de 0,32.

Na determinação da porosidade do cravo-da-índia, existem dois aspectos a serem discutidos. No primeiro, RODRIGUES [1996] menciona que a literatura não sugere métodos para a determinação da porosidade em leitos fixos, submetidos a altas pressões, mas SEKIGUSHI [1991] menciona que, para uma grande variedade de partículas, a relação entre a pressão de compactação e os espaços vazios pode ser expressa por [KAWAKITA e LUDDE, 1971, citados por SEKIGUSHI, 1991]:

$$-\frac{d\varepsilon}{dP} = \eta\varepsilon^2 \quad (4.1)$$

Onde:

ε : porosidade do leito.

P: pressão aplicada sobre o leito.

η : constante.

SEKIGUSHI [1991] indica que com a compactação das partículas consegue-se obter uma composição de soluto mais uniforme, apropriada para uma melhor transferência de calor e massa.

O segundo aspecto é que, devido ao cravo-da-índia ter um alto teor de óleo, à medida que se extrai o óleo, existe a possibilidade de que a porosidade do meio mude. Mas SANT'ANA [1996] apresentou resultados muito interessantes, afirmando que os valores de densidade real do cravo-da-índia, obtidos antes e após a extração, não mudam, o que leva a conclusão de que a porosidade do leito, corretamente empacotado, não muda.

4.2.2.2 Vazão do solvente

Trabalhou-se com vazão de 12 ± 1 ml/s ($0,020 \pm 0,002$ g/s), utilizada para pressões de 64,7 e 69,7 bar. Tais valores foram escolhidos, porque propiciaram as melhores condições de manter a vazão constante.

Para a estimativa do coeficiente de difusão efetivo do óleo de gengibre em CO₂, ROY *et al.* [1996] utilizaram vazões na faixa de 0,022 a 0,063 g/s, a 245 bar e 313 K; REVERCHON *et al.* [1993] usaram uma vazão de 0,33 g/s para medir a difusividade efetiva do óleo de alecrim, manjeriço e orégano, em condições de extração de 100 bar e 313 K.

4.2.2.3 Estimativa do volume molar do óleo de cravo-da-índia

Com base na composição apresentada na Tabela 4.2, obteve-se a fração mássica e molar, considerando-se que, conforme RODRIGUES [1996] e FERREIRA [1996], o óleo é uma mistura formada somente pelos componentes majoritários (corrigindo as frações mássicas para 100%), no presente caso: eugenol, β -cariofileno, α -humuleno e acetato de eugenila. A partir do método de contribuição de grupos de LeBAS [REID *et al.*, 1988], obteve-se os volumes molares destes componentes (ver Tabela C.1), e, com a composição molar conhecida (Tabelas A.1, A.2, A.3, A.4, A.5 e A.6), foi obtido o volume molar da mistura (ver Tabela 4.3). Sendo que para as diferentes condições de pressão e temperatura, os volumes molares da mistura encontram-se na faixa de 220,20 a 228,48 cm³/mol.

O volume molar encontrado para o óleo de pimenta-do-reino obtido em condições supercríticas foi de 217,39 cm³/mol [FERREIRA, 1996], e 235,43 cm³/mol para o óleo de cravo-da-índia obtido em condições subcríticas [RODRIGUES, 1996].

Tabela 4.3 Valores preditos de volume molar do óleo de cravo-da-índia (cm³/mol)

Temp. (°C)	64,7 bar	69,7 bar
10	226,05	227,16
12	221,46	226,56
14	220,20	225,55
16	226,76	228,48
18	221,57	225,30
20	223,80	225,06

4.2.2.4 Estimativa da densidade do CO₂

Utilizou-se a equação de estado para o CO₂ dada por HUANG *et al.* [1985] (ver APÊNDICE D), desenvolvida para se trabalhar na faixa de temperatura de 216 a 423 K e pressões de até 3.100,3 bar, a qual, comparada a outras equações, é particularmente exata em torno da região do ponto crítico, sendo que, no cálculo da densidade, os desvios são da ordem de 0,1 a 0,2% (fora da região do ponto crítico) e 1% (na região próxima do ponto crítico). Como pode-se observar, as condições nas quais se trabalhou estão na faixa de aplicação desta equação.

Na Figura 4.1 (Tabela D.2), apresentam-se os valores de densidade para as condições de pressão e de temperatura utilizadas, onde observa-se que a densidade do CO₂ diminui com o aumento da temperatura a 64,7 e 69,7 bar, enquanto que, à temperatura constante, a densidade aumenta com a pressão.

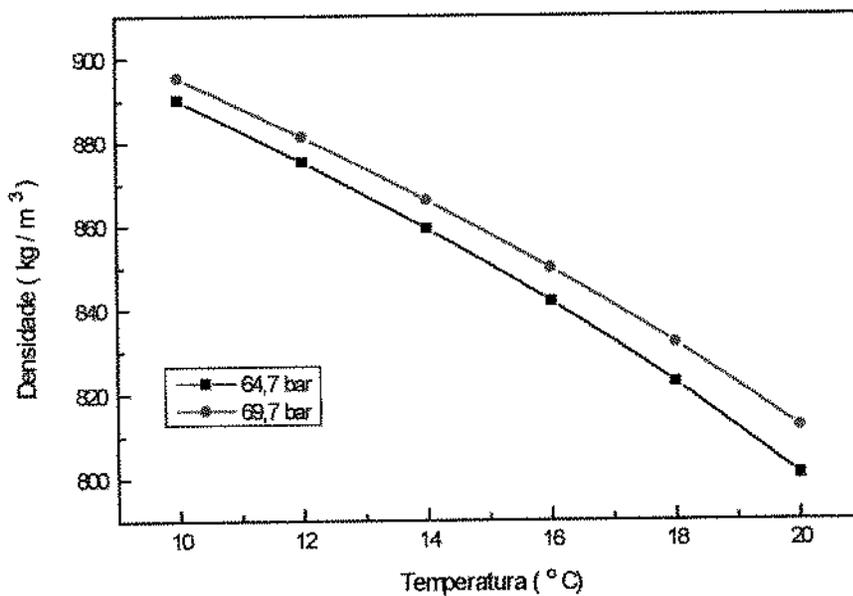


Figura 4.1 Valores preditos de densidade do CO₂

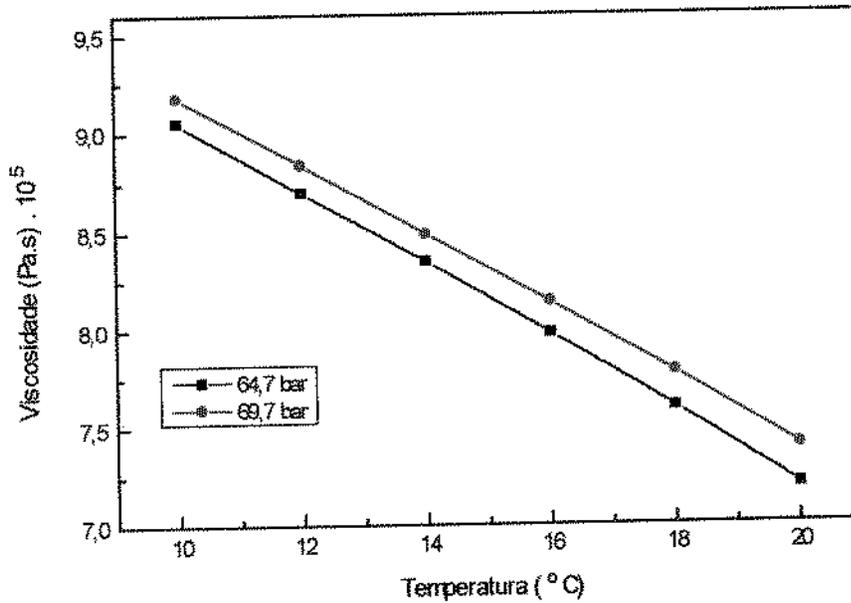
4.2.2.5 Estimativa da viscosidade do CO₂

Para a estimativa da viscosidade do CO₂ a altas pressões, utilizou-se o método de ALTUNIN e SAKHABETDINOV [1972] [SOVOVÁ e PROCHÁZKA, 1993] (ver APÊNDICE E).

Optou-se por empregar essa equação, porque é recomendada para ser utilizada a temperaturas entre 220 a 1300 K e pressões de até 1.200 bar, sendo específica para CO₂. SOVOVÁ e PROCHÁZKA [1993] mencionam que as melhores equações preditivas para o cálculo da viscosidade do CO₂ denso são as equações de VESOSIC [1990] e de ALTUNIN e SAKHABETDINOV [1972], sendo que os desvios médios entre os valores de viscosidade experimentais e preditos por essas equações, na fase gasosa, é de 1,8%. Apesar destas duas equações predizerem muito bem dados no estado líquido, optou-se por usar a equação de ALTUNIN e SAKHABETDINOV [1972], por ser mais simples e pelos dados experimentais estarem afastados do ponto crítico.

Na Figura 4.2 (Tabela E.1), apresentam-se os valores de viscosidade preditos, que estão na faixa de $7,20 \cdot 10^{-5}$ a $9,18 \cdot 10^{-5}$ Pa.s. Geralmente os valores de viscosidade em condições supercríticas tem valores na faixa de $1 \cdot 10^{-5}$ a $1 \cdot 10^{-4}$ Pa.s [LIONG *et al.*, 1991a,b]. Na Figura 4.2, observa-se que os valores de viscosidade diminuem com o aumento da temperatura à pressão constante de 64,7 e 69,7 bar, enquanto que, à temperatura constante, a viscosidade aumenta quando aumenta a pressão.

BRUNNER [1994] menciona que a viscosidade em condições supercríticas, à pressão constante, diminui com o aumento da temperatura até um valor mínimo, sendo que, logo após, a viscosidade passa a aumentar com a temperatura. Até chegar a esse valor mínimo de viscosidade, os fluidos supercríticos comportam-se, em relação à viscosidade, de forma parecida com os líquidos e, a partir desta condição, os fluidos supercríticos comportam-se, com respeito à viscosidade, de forma parecida com os gases.

Figura 4.2 Valores preditos de viscosidade do CO₂

4.2.2.6 Determinação do coeficiente de difusão binário

A estimativa da difusividade binária e pseudobinária é importante para os cálculos de transferência de massa quando a convecção é o mecanismo de transferência predominante, sendo esse parâmetro empregado para o cálculo de Sc e Sh números adimensionais definidos para a fase fluída [FERREIRA, 1996]. RODRIGUES [1996] menciona que no caso da extração de óleo essencial de cravo-da-índia por CO₂ a convecção é o mecanismo predominante de transferência de massa.

Por não existir na literatura dados de difusividade mássica para as condições de temperatura e pressão do sistema em estudo, considerou-se conveniente fazer primeiro as estimativas da difusividade mássica binária de cada um dos componentes principais do óleo de cravo-da-índia: eugenol, β -cariofileno, α -humuleno e acetato de eugenila com o CO₂, utilizando-se a equação de WILKE e CHANG, equação (2.18) [REID *et al.*, 1988]. Esse método pode ser

usado em situações em que o soluto está difundindo-se numa solução infinitamente diluída [DEBENEDETTI, 1984].

A opção de empregar essa equação é devida ao fato de que vários autores recomendam a sua utilização na estimativa da difusividade binária para fluidos supercríticos. Assim, LIONG *et al.* [1992], após estudarem diversas correlações baseadas na equação de STOKES EINSTEIN, para predizer o coeficiente de difusão dos ésteres de ácidos graxos em CO₂ supercrítico, encontraram que estas equações superestimam os valores de difusividade, à exceção da equação de WILKE e CHANG; isso está de acordo com as observações feitas por DEBENEDETTI e REID [1986], que mencionaram que desvios no comportamento hidrodinâmico conduziram à superestimação dos coeficientes de difusão em fluidos supercríticos pelas equações baseadas na relação de STOKES EINSTEIN.

Para a estimativa do coeficiente de difusão binário, utilizaram-se os valores de viscosidade do CO₂ e de volume molar para cada um dos componentes, mostrados nas Tabelas E.1 e C.1, respectivamente.

Dos valores obtidos (Tabela F.1 e Figura 4.3), pode-se dizer que, para os componentes estudados, nas condições de pressão e temperatura, os valores de difusividade encontram-se na faixa de 0,483 e 0,851.10⁻⁸ m²/s. Na mesma figura (e/ou tabela), observa-se que os valores de difusividade mássica binária, para todos os componentes, aumenta quando aumenta a temperatura (à pressão constante) e diminui quando aumenta a pressão (à temperatura constante). Comportamentos similares foram observados para condições supercríticas. LIONG *et al.* [1992], ao estudar o coeficiente de difusão do palmitato de etila em CO₂, na faixa de temperatura de 35 a 45°C e pressões de 96,7 a 210,5 bar, e WELLS *et al.* [1992], ao determinar os coeficientes binários (D_{12}) do ácido fenil acético e vanilina em CO₂, na faixa de temperatura de 35 a 45°C e densidades entre 600 e 850 kg/m³, observaram que o coeficiente de difusão aumenta com a temperatura à pressão constante, sendo que os resultados de LIONG *et al.* [1992] indicaram que a dependência do coeficiente de difusão sobre a temperatura diminui quando aumenta a pressão. LIONG *et al.* [1992] e WELLS *et al.* [1992] afirmam que, à temperatura constante, os coeficientes binários de difusão decrescem com o incremento da pressão.

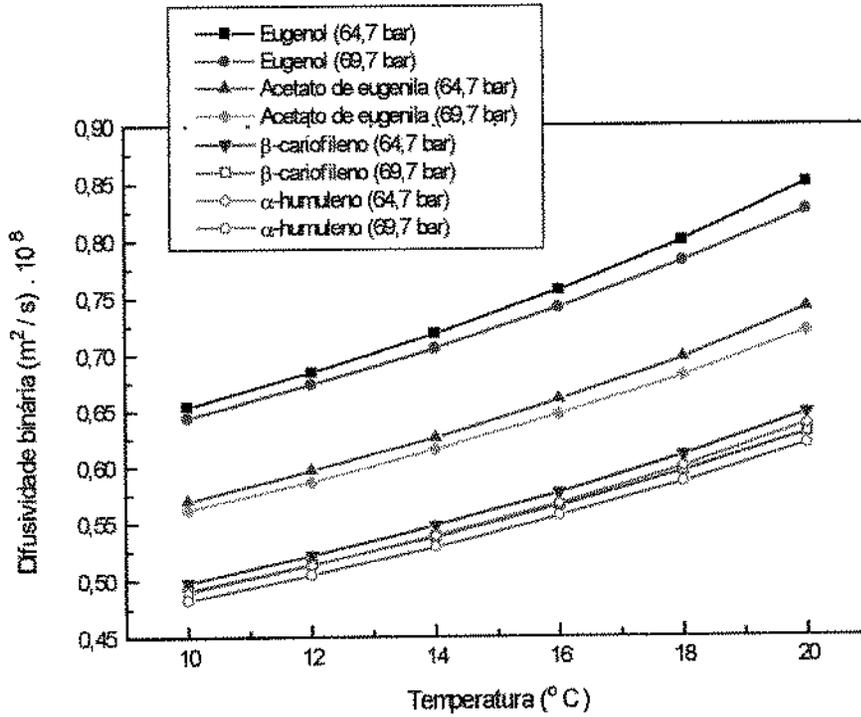


Figura 4.3 Valores preditos de difusividade binária dos principais componentes do óleo de cravo-da-índia em CO₂

Também LIONG *et al.* [1991a] mencionam que essa equação não considera os efeitos da estrutura molecular do soluto na difusão. LIONG *et al.* [1992] afirmam que a estrutura de uma molécula pode ter um importante efeito sobre a difusão num solvente supercrítico. SWAID e SCHNEIDER [1979], citados por LIONG *et al.* [1992], indicam que o uso do volume molar do soluto, para caracterizar o tamanho do soluto, tem suas limitações, porque tem sido demonstrado que volumes molares ou pesos moleculares similares podem difundir-se a diferentes velocidades.

Com respeito ao nosso caso, o β-cariofileno e α-humuleno têm o mesmo peso molecular (204,36), mas têm diferenças em alguns de seus grupos químicos, como se aprecia na

Tabela 4.4. Mesmo assim, os valores de difusividade binária, nas mesmas condições de pressão e temperatura, são similares, uma vez que a equação preditiva usada não considera a estrutura da molécula do soluto.

Tabela 4.4 Frequência dos grupos químicos constituintes das moléculas dos principais componentes presentes no óleo de cravo-da-índia

Grupo	Eugenol	acet. de eugenila	β -cariofileno	α -humuleno
alil	1	1	-	-
fenil	1	1	-	-
-OH (fenol)	1	-	-	-
-O-	1	1	-	-
-CH ₃	1	2	3	4
-COO (formato)	-	1	-	-
=CH ₂	-	-	1	-
=C< (cíclico)	-	-	2	2
-CH ₂ - (cíclico)	-	-	5	4
=CH- (cíclico)	-	-	1	4
>CH- (cíclico)	-	-	2	-
>C< (cíclico)	-	-	1	1

Fonte: RODRIGUES [1996]

Outro problema em se utilizar a equação de WILKE e CHANG, como explica DEBENEDETTI [1984], é que as correlações baseadas na teoria hidrodinâmica estabelecem que o comportamento do coeficiente de difusão binário em líquidos varia linearmente com o inverso da viscosidade do sistema, mas não consideram que existem regiões onde há desvios desta linearidade.

4.2.2.7 Determinação do coeficiente de difusão pseudobinário

RODRIGUES [1996] e FERREIRA [1996] mencionam que, se a mistura dos componentes majoritários que constituem o óleo que está sendo extraído pelo CO₂ for considerada como um soluto, é possível calcular, com base nessa suposição, o coeficiente de difusão da mistura no CO₂ pelas equações que predizem a difusividade binária.

Na Figura 4.4 (Tabela F.2), apresentam-se os valores do coeficiente de difusão pseudobinário, obtidos a partir da equação de WILKE e CHANG, sendo que os valores de volume molar e viscosidade usados encontram-se nas Tabelas 4.3 e E.1.

Na Figura 4.4, também pode-se verificar que, como no caso da difusividade binária, o valor do coeficiente de difusão aumenta com o incremento da temperatura, à pressão constante, e diminui com o aumento da pressão, à temperatura constante.

Usando a equação de WILKE e CHANG, o coeficiente de difusão pseudobinário para o óleo de cravo-da-índia a 16°C, estimado por RODRIGUES [1996], a pressões de 70 e 72 bar, foi de $0,87 \cdot 10^{-8}$ e $0,86 \cdot 10^{-8}$ m²/s, respectivamente. FERREIRA [1996] encontrou, para o óleo de pimenta-do-reino em condições supercríticas (30 - 50°C; 150 - 300 bar), valores de difusividades na faixa de $0,432 \cdot 10^{-8}$ a $1,208 \cdot 10^{-8}$ m²/s.

As diferenças entre as difusividades pseudobinárias estimadas para o cravo-da-índia e a pimenta-do-reino podem ser atribuídas às diferenças nas estruturas das espécies químicas que os compoem e, na quantidade, quando as mesmas substâncias estão presentes nos dois óleos. No caso da pimenta-do-reino, os componentes majoritários reportados por FERREIRA [1996] são 12, entre os quais se encontram o β-cariofileno e α-humuleno, estando presentes em 69,6% e 4,0% (% mássica) do óleo de pimenta, denominada por essa

autora, do tipo 2. Para o óleo de cravo-da-índia, ressalvada as diferentes condições operacionais, as quantidades destes compostos são inferiores a 22% e 2,6%, respectivamente.

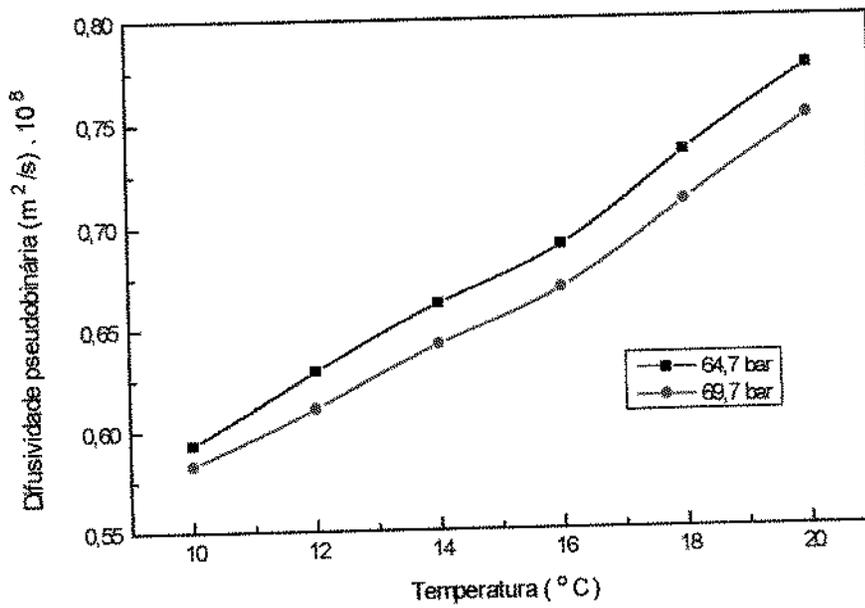


Figura 4.4 Valores preditos de difusividade pseudobinária do óleo essencial de cravo-da-índia em CO₂

4.3 Estimativa do coeficiente de difusão efetivo pela equação de transferência de massa, em um meio semi-infinito [SCHWARTZBERG e CHAO, 1982]

Para poder determinar o valor do coeficiente de difusão efetivo mediante a equação (3.6), teria que ser determinada, previamente, a concentração de óleo essencial na fase solvente Y_1 e do coeficiente de distribuição no equilíbrio, ou do quociente $Y_1/k(\bar{X})$. Para a determinação de $Y_1/k(\bar{X})$, SCHWARTZBERG [1992] recomendou uma metodologia que é mostrada no Apêndice L e que não foi possível de ser empregada, tendo em vista que o método exige vários valores de concentração-distância perto da superfície, que devido às limitações do experimento não foi possível de serem obtidos.

Por essa razão, utilizou-se o Procedimento N-Lin, mencionado no item (3.10.3) para determinar o valor de difusividade. Para diminuir o número de parâmetros a determinar, considerou-se que a concentração de óleo na fase solvente era igual a zero, consideração feita porque em todo momento deixou-se escoar CO_2 para não permitir o acúmulo de óleo na fase solvente.

Foram empregados os dados do Apêndice J, onde observa-se que nos ensaios não ocorre variação da concentração adimensional na posição mais distante da alimentação de CO_2 . Para tal situação, o valor de $\psi_{\text{exp } i} = 1,0$, e, por esse motivo, esse ponto não foi empregado no ajuste dos modelos estudados.

Durante o ajuste da equação (3.6) ao perfil de concentração experimental, observou-se que o valor do coeficiente de difusão efetivo estimado não tinha um significado físico (valores de difusividade em torno de $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$). Por isso, o ajuste foi feito de modo que o valor do coeficiente de difusão efetivo mude em uma faixa de valores que correspondam a valores que tenham um significado físico. Os valores do coeficiente de difusão efetivo obtidos são mostrados na Tabela 4.5.

Encontrou-se que os valores experimentais saíram do ajuste da equação, como se pode verificar nas Figuras 4.5 a 4.10, sendo que os desvíos obtidos são grandes, maiores que 10% em todos os casos.

Em razão desses altos desvios encontrados, julgou-se por conveniente que, nos modelos a serem estudados, a continuação seja considerada a concentração de óleo na superfície do sólido.

Tabela 4.5 Estimativa do coeficiente de difusão efetivo obtido a partir da equação analítica para meio semi-infinito dada por SCHWARTZBERG e CHAO [1982]

	64,7 bar		69,7 bar	
Temp. (°C)	$D_{ef} \cdot 10^8$ m ² /s	% \bar{e}_r	$D_{ef} \cdot 10^8$ m ² /s	% \bar{e}_r *
10	2,10	16,26	2,37	17,63
12	2,39	18,70	2,13	12,67
14	2,61	21,28	2,79	21,89
16	2,90	17,55	2,91	14,25
18	2,90	10,87	3,15	16,97
20	3,05	16,36	4,43	14,00

$$* \% \bar{e}_r = \frac{\sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{\psi_{pred_i} - \psi_{exp_i}}{\psi_{exp_i}} \right|}{N_p}$$

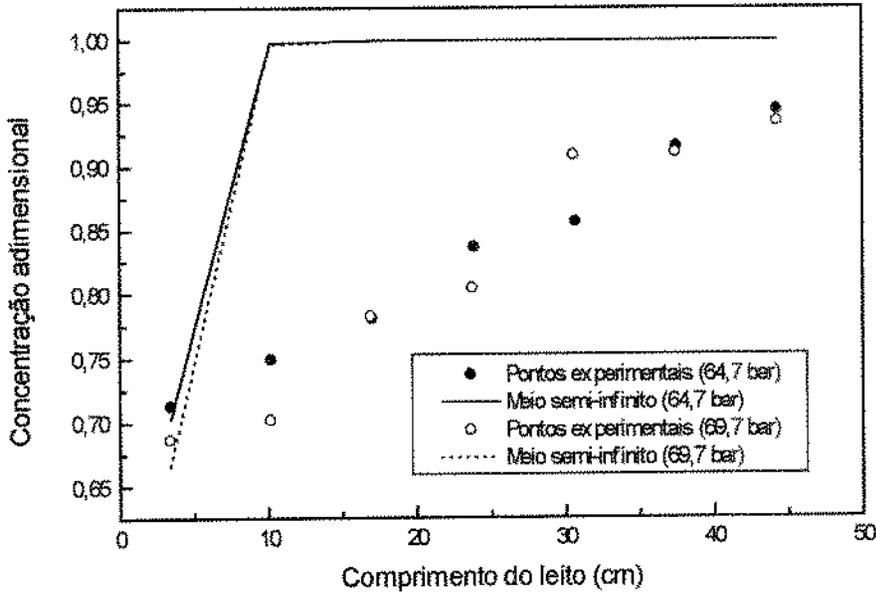


Figura 4.5 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 10°C

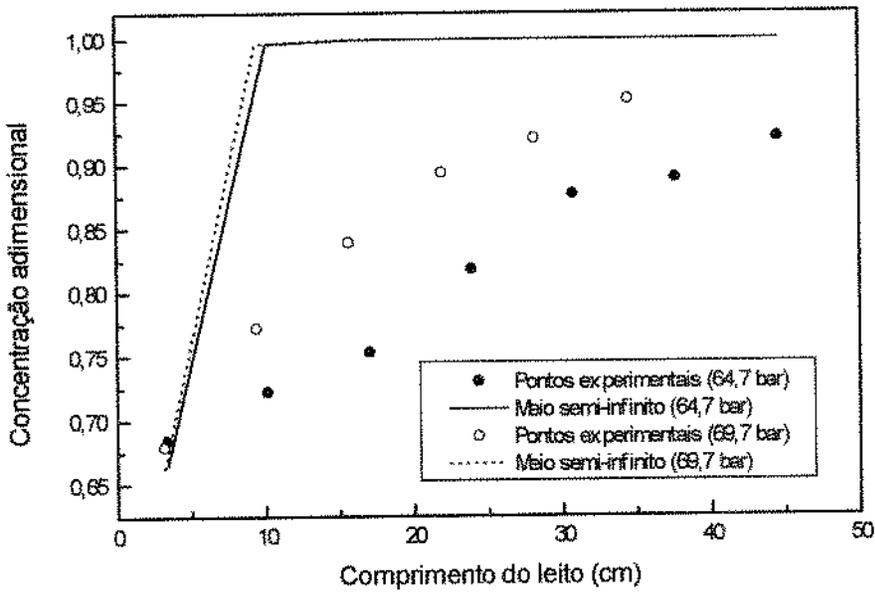


Figura 4.6 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 12°C

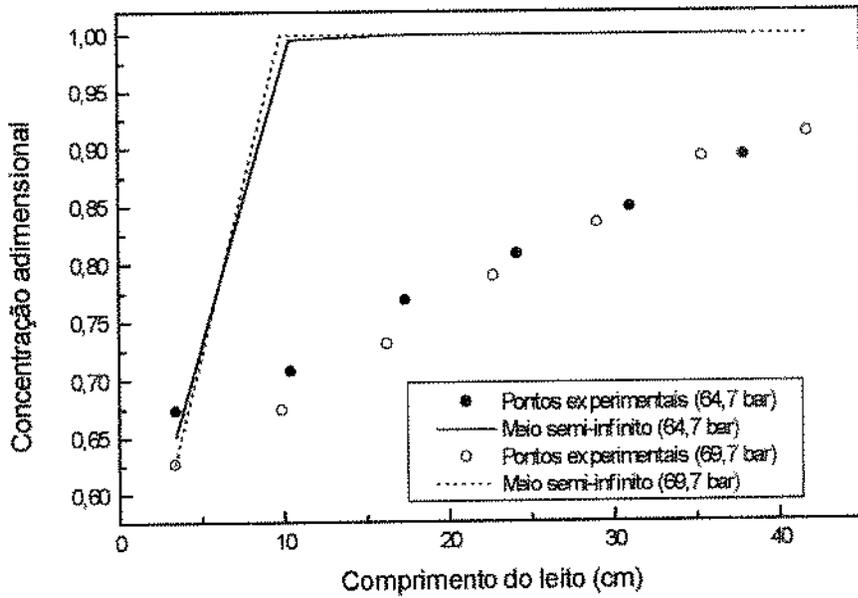


Figura 4.7 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 14°C

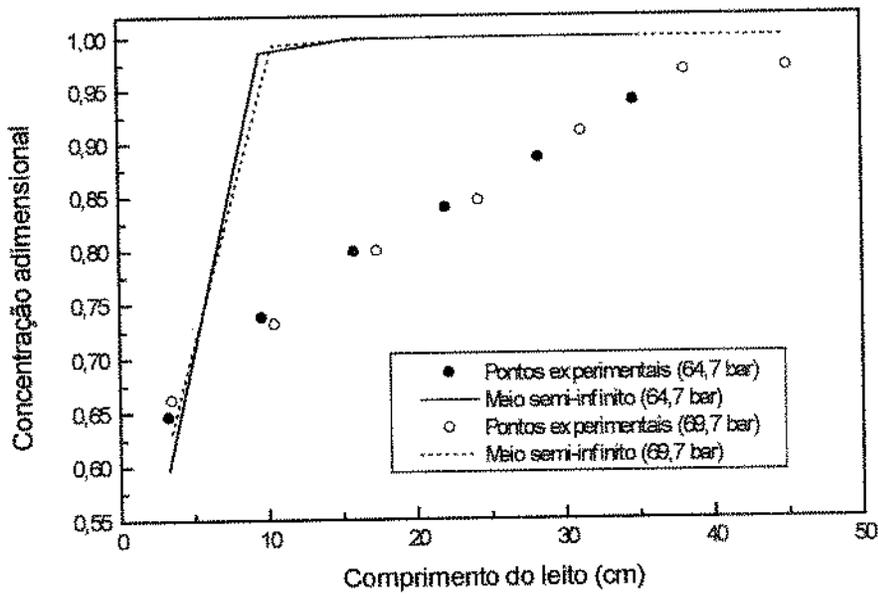


Figura 4.8 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 16°C

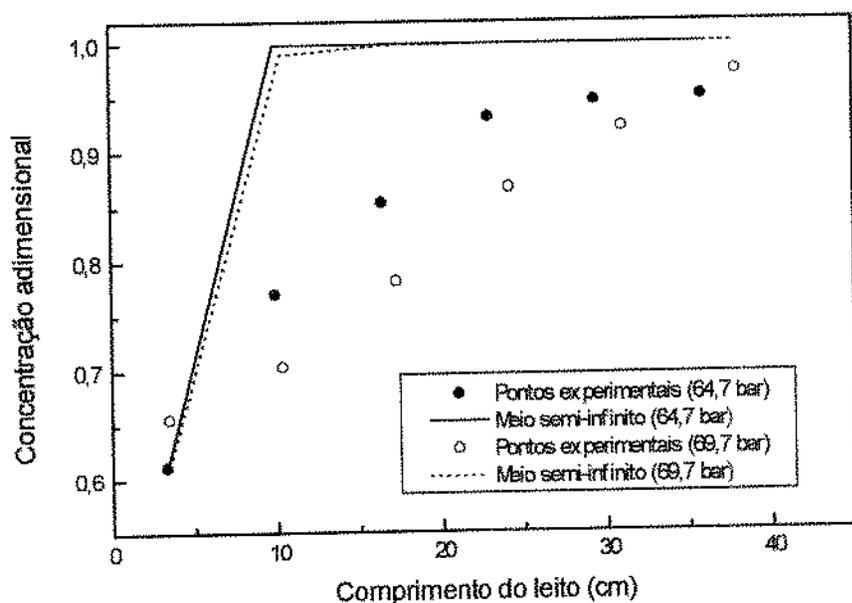


Figura 4.9 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 18°C

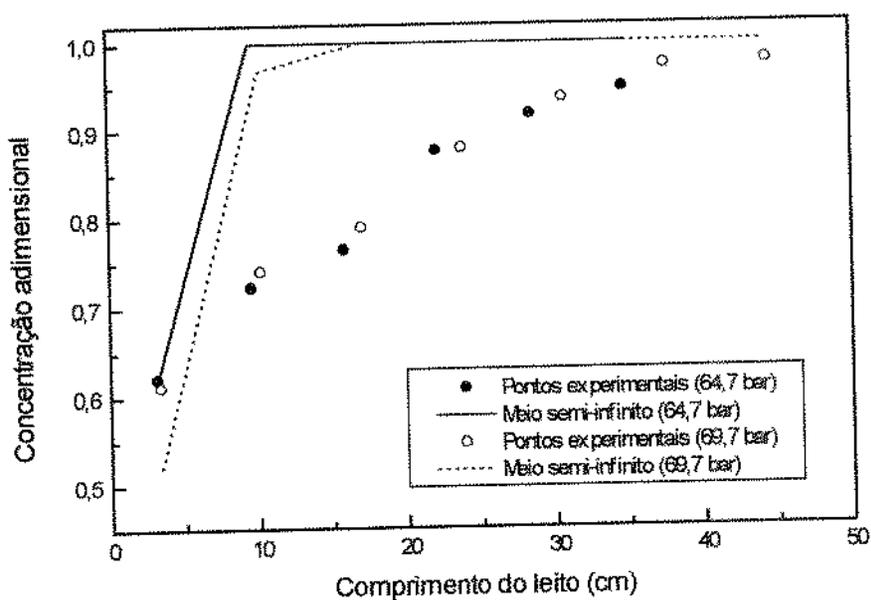


Figura 4.10 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 20°C

4.4 Difusão mássica efetiva em sólidos compactados

Para o estudo da cinética de extração de óleo, usando CO₂ como solvente, a partir das partículas compactadas de cravo-da-índia, considerou-se esse substrato densificado como um sólido.

Essa consideração foi feita com base na explicação dada por DEL VALLE e AGUILERA [1989], que mencionam que, de acordo com o modelo microestrutural, o material densificado está constituído de poros (através dos quais difunde-se o CO₂ pressurizado) e de partículas sólidas densas. O óleo está distribuído nos poros (como óleo disponível), proveniente de células danificadas e células não-danificadas, ou dentro dos poros fechados (como óleo que não está facilmente disponível). Esses autores também mencionam que no caso de cogumelo em pó, a densificação prévia resulta na solubilização dos solutos aparentemente controlada pela difusão na matriz sólida, na qual a velocidade de extração pode ser predita, a partir dos modelos de difusão em estado não-estacionário.

BRUNNER [1994] também discute a importância de se considerar a forma como estão distribuídos os solutos no sólido, pois podem estar adsorvidos sobre a superfície externa, na superfície dos poros, no interior do sólido ou dentro das células. A distribuição em cada uma dessas formas mencionadas tem alguma influência no curso da extração.

4.4.1 Condições experimentais para a formulação da equação de transferência de massa

Para a formulação da equação de transferência de massa em estado não-estacionário, sem geração de massa, como consequência da produção de reações químicas, emprega-se a lei de conservação de massa para o óleo essencial, contida no sistema mostrado na Figura 4.11:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de massa} \\ \text{do óleo essencial} \\ \text{que entra no sistema} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de massa} \\ \text{do óleo essencial} \\ \text{que sai do sistema} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de massa} \\ \text{do óleo essencial que} \\ \text{acumula - se no sistema} \end{array} \right\} \quad (4.2)$$

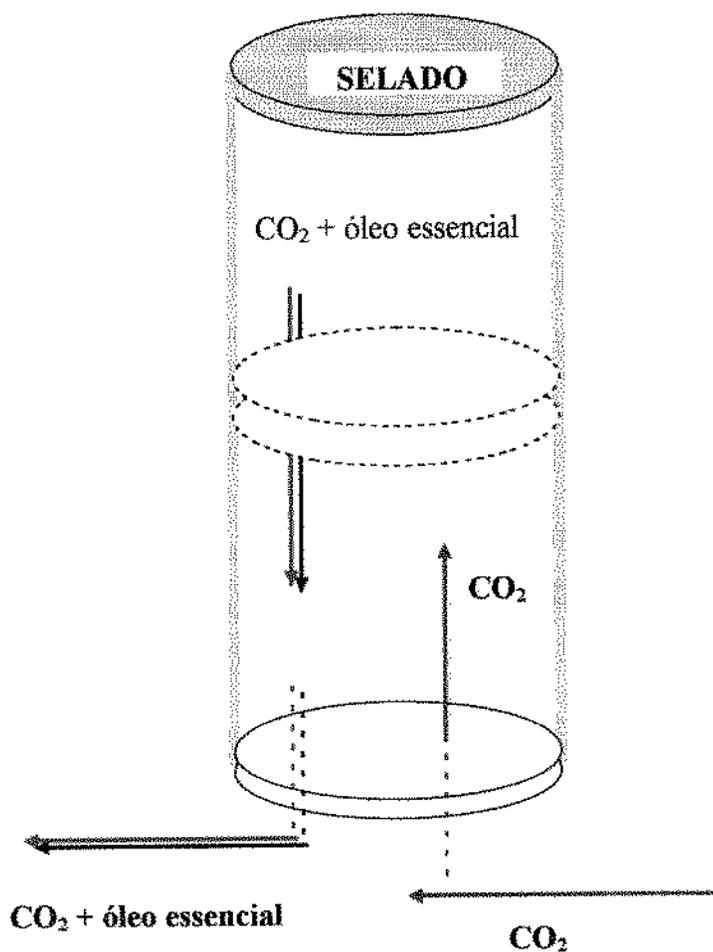


Figura 4.11 Direção do escoamento do CO₂ e óleo no sólido

Considerando um volume de controle no sistema fixo no espaço (coordenadas estacionárias), cujo volume é $(2\pi r\Delta r\Delta z)$, através do qual flui óleo essencial e CO_2 nas direções axial e radial, realiza-se um balanço de massa para o óleo essencial neste volume de controle, a partir da equação (4.2):

$$n_{oz}|_z 2\pi r\Delta r - n_{oz}|_{z+\Delta z} 2\pi r\Delta r + n_{or}|_r 2\pi r\Delta z - n_{or}|_{r+\Delta r} 2\pi r\Delta z = \frac{\partial X}{\partial t} \rho_s 2\pi r\Delta r\Delta z \quad (4.3)$$

Onde n_{oz} e n_{or} são os fluxos de massa em unidades $(\text{kg}/\text{m}^2.\text{s})$, nas direções axial e radial, respectivamente, definidos por BIRD *et al.* (1960) para o caso da difusão em sólidos como:

$$n_{oz} = -D(X) \frac{\partial X}{\partial z} \rho_s \quad (4.4)$$

$$n_{or} = -D(X) \frac{\partial X}{\partial r} \rho_s \quad (4.5)$$

sendo ρ_s a densidade do material sólido livre de óleo essencial.

Substituindo as equações (4.4) e (4.5) na equação (4.3) e dividindo por $(2\pi r\Delta r\Delta z)$, tem-se:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{D(X) \frac{\partial X}{\partial z}|_{z+\Delta z} - D(X) \frac{\partial X}{\partial z}|_z}{\Delta z} + \frac{rD(X) \frac{\partial X}{\partial r}|_{r+\Delta r} - rD(X) \frac{\partial X}{\partial r}|_r}{r\Delta r} \quad (4.6)$$

Quando o volume de controle tende a zero, a equação anterior fica:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D(X) \frac{\partial X}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r D(X) \frac{\partial X}{\partial r} \right] \quad (4.7)$$

O mecanismo de transferência de massa realiza-se da seguinte maneira: o óleo essencial contido na matriz sólida é solubilizado pelo CO₂; após, os constituintes do óleo, que foram dissolvidos, difundem-se através do sólido até chegar à superfície do mesmo, escoam através do leito. Dessa maneira, a transferência de massa é predominantemente na direção axial, e a transferência radial pode ser desprezada. A equação (4.7) fica:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D(X) \frac{\partial X}{\partial z} \right] \quad (4.8)$$

Na Figura 4.11, mostra-se o sistema no qual encontram-se os cilindros empacotados, indicando a direção do fluxo de transferência de massa, onde observa-se que um dos lados do extrator e a superfície lateral encontram-se isolados para a transferência de massa.

Na saída do extrator (lado não-isolado), manteve-se o escoamento contínuo do CO₂, na menor velocidade permitida pelo equipamento, para evitar o acúmulo de óleo na fase solvente, mantendo-se constante e igual a zero a concentração de óleo na fase solvente.

Com base nas condições experimentais mencionadas, considerou-se as seguintes condições inicial e de contorno (ver Figura 4.12):

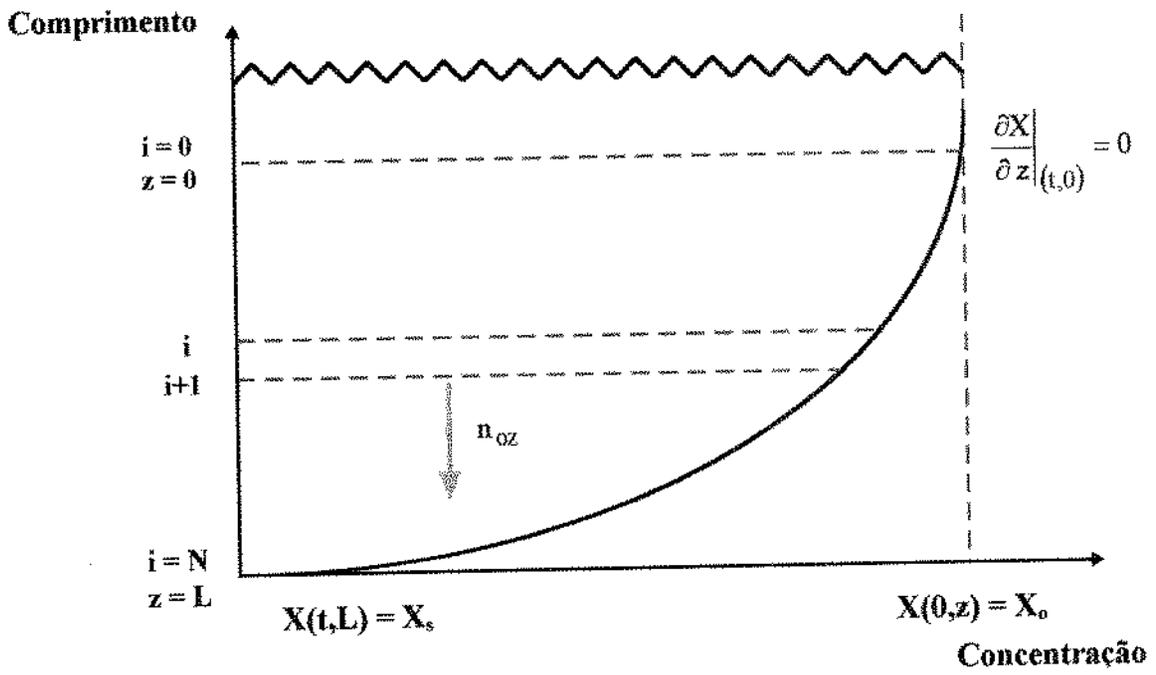


Figura 4.12 Condições experimentais

C.I.: inicialmente, o conteúdo de óleo essencial estava uniformemente distribuído no interior do sólido:

$$X(0, z) = X_0 \quad (4.9)$$

C.C. (1): durante a extração, a concentração na extremidade aberta do sólido é X_s :

$$X(t, L) = X_s \quad (4.10)$$

C.C. (2): na extremidade selada do sólido, posição $z = 0$, tem-se:

$$\left. \frac{\partial X}{\partial z} \right|_{(t,0)} = 0 \quad (4.11)$$

4.4.1.1 Formulação da equação de transferência de massa, em estado não-estacionário, em um meio finito, considerando que o coeficiente de difusão efetivo é independente da concentração

Se a transferência de massa, em estado não-estacionário, se dá só em uma direção, com coeficiente de difusão constante, a equação (4.8) fica:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \quad (4.12)$$

Definindo-se os seguintes grupos adimensionais:

$$\psi = \frac{X - Y_1 / k(\bar{X})}{X_o - Y_1 / k(\bar{X})} \quad (4.13)$$

Sendo $k(\bar{X})$ e Y_1 definidos por GEANKOPLIS [1993] e SCHWARTZBERG e CHAO [1982] como o coeficiente de distribuição no equilíbrio e a concentração do soluto na fase fluida, respectivamente.

$$Fo = \frac{D_{ef} t}{L^2} \quad (4.14)$$

$$Z = \frac{z}{L} \quad (4.15)$$

Expressando a equação (4.12) em função dos grupos adimensionais, tem-se:

$$\frac{\partial \psi}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z^2} \quad (4.16)$$

A equação diferencial (4.16), com as condições inicial e de contorno dadas pelas equações (4.9), (4.10) e (4.11), foi resolvida pelo método implícito de diferenças finitas (ver APÊNDICE G).

No item 4.4.2.1, serão discutidos os resultados obtidos para este modelo.

4.4.1.2 Formulação da equação de transferência de massa, em estado não-estacionário, em um meio finito, considerando que o coeficiente de difusão efetivo é dependente da concentração

A difusão de solutos em alimentos pode variar consideravelmente, devido à influência da estrutura complexa que possuem os sistemas biológicos, os quais fazem com que se desviem do comportamento difusional predito pelas equações de difusão em sólidos. Assim, GOTO *et al.* [1993] explicam que a presença de lipídeos pode influir sobre a extração dos óleos essenciais, devido à possibilidade desses estarem adsorvidos pelos lipídeos. É por isso que pretende-se propor um modelo que descreva a variação da difusividade efetiva do óleo essencial de cravo-da-índia com a concentração.

A equação de transferência de massa, em estado não-estacionário, em uma direção, é governada pela segunda lei de Fick e é [WHITAKER *et al.*, 1969; CHU e HUSTRULID, 1968a,b]:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D(X) \frac{\partial X}{\partial z} \right] \quad (4.17)$$

Onde o coeficiente de difusão depende da concentração de óleo retido no sólido:

$$D(X) = f(X) \tag{4.18}$$

Sendo as condições inicial e de contorno dadas pelas equações (4.9), (4.10) e (4.11).

Definindo-se os seguintes grupos adimensionais:

$$\Psi = \frac{X - Y_1 / k(\bar{X})}{X_o - Y_1 / k(\bar{X})} \tag{4.19}$$

$$Fo^+ = \frac{D^+ t}{L^2} \tag{4.20}$$

Onde D^+ é o valor da difusividade variável, que pode corresponder à concentração na superfície [CHU e HUSTRULID, 1968a], à concentração inicial [CRANK, 1975; HSU, 1983] ou à concentração no equilíbrio [TEIXEIRA, 1995].

$$Z = \frac{z}{L} \tag{4.21}$$

No caso de o coeficiente de difusão ser dependente da concentração, para a solução da equação de transferência de massa, introduz-se a variável adimensional [CHU e HUSTRULID, 1968a; HSU, 1983]:

$$D = \frac{D(X)}{D^+} \quad (4.22)$$

Expressando a equação (4.17) em função dos grupos dimensionais, tem-se:

$$D^+ \frac{\partial \left[\psi \left(X_o - Y_1 / k(\bar{X}) \right) + Y_1 / k(\bar{X}) \right]}{\partial (Fo^+ L^2)} = \frac{\partial}{\partial (ZL)} \left[D(X) \frac{\partial \left[\psi \left(X_o - Y_1 / k(\bar{X}) \right) + Y_1 / k(\bar{X}) \right]}{\partial (ZL)} \right] \quad (4.23)$$

ou:

$$D^+ \frac{\partial \left[\psi \left(X_o - Y_1 / k(\bar{X}) \right) \right]}{\partial (Fo^+ L^2)} = \frac{\partial}{\partial (ZL)} \left[DD^+ \frac{\partial \left[\psi \left(X_o - Y_1 / k(\bar{X}) \right) \right]}{\partial (ZL)} \right] \quad (4.24)$$

Finalmente, tem-se:

$$\frac{\partial \psi}{\partial Fo^+} = \frac{\partial}{\partial Z} \left[D \frac{\partial \psi}{\partial Z} \right] \quad (4.25)$$

Introduzindo a variável de transformação definida como [HSU, 1983]:

$$S = \int_0^{\psi} D \, d\psi \quad (4.26)$$

Substituindo-se a equação (4.26) na equação (4.25), obtém-se:

$$\frac{\partial S}{\partial Fo^+} = D \frac{\partial^2 S}{\partial Z^2} \quad (4.27)$$

Para resolver a equação (4.27), é necessário determinar como o coeficiente de difusão varia com a concentração. No presente trabalho, consideraram-se dois tipos de função: exponencial e potencial, que serão estudados na seções 4.4.1.2.1 e 4.4.1.2.2.

4.4.1.2.1 Dependência do tipo exponencial entre o coeficiente de difusão efetivo e a concentração

A relação de dependência dada por [HSU, 1983] é:

$$D(X) = D_0 \exp(k_1 X) \quad (4.28)$$

Onde D_0 é o coeficiente de difusão efetivo quando $X = 0$

D^* é o coeficiente de difusão variável em $X = X_0$, definida por [CRANK, 1975; HSU, 1983]:

$$D^+ = D_o \exp(k_1 X_o) \quad (4.29)$$

Portanto, a variável D da equação (4.22) fica definida por:

$$D = \frac{\exp(k_1 X)}{\exp(k_1 X_o)} = \exp[k_1 (X - X_o)] \quad (4.30)$$

Usando a equação (4.19), tem-se:

$$D = \exp[k_1 (1 - \psi)(Y_1 / k(\bar{X}) - X_o)] \quad (4.31)$$

Fazendo:

$$k_2 = k_1 (Y_1 / k(\bar{X}) - X_o) \quad (4.32)$$

Das equações (4.31) e (4.32), tem-se que:

$$D = \exp(k_2 (1 - \psi)) \quad (4.33)$$

Substituindo-se a equação (4.33) na equação (4.26), tem-se:

$$S = \int_0^{\psi} \left[\exp(k_2(1-\psi)) \right] d\psi \quad (4.34)$$

Integrando a equação (4.34), obtém-se:

$$S = -\frac{1}{k_2} \exp(k_2(1-\psi)) \Big|_0^{\psi} = -\frac{1}{k_2} \left[\exp(k_2(1-\psi)) - \exp k_2 \right] \quad (4.35)$$

Fica-se com:

$$S = -\frac{1}{k_2} \left[\exp k_2(1-\psi) \right] + \frac{1}{k_2} \exp k_2 \quad (4.36)$$

Também pode-se fazer:

$$S - \frac{1}{k_2} \exp k_2 = -\frac{1}{k_2} \exp(k_2(1-\psi)) \quad (4.37)$$

Obtendo-se:

$$\psi = 1 - \frac{1}{k_2} \ln \left[-k_2 \left(S - \frac{1}{k_2} \exp k_2 \right) \right] \quad (4.38)$$

Das equações (4.33) e (4.38), obtém-se:

$$D = \exp \left[k_2 \left(1 - \left(1 - \frac{1}{k_2} \ln \left[-k_2 \left(S - \frac{1}{k_2} \exp k_2 \right) \right] \right) \right) \right] \quad (4.39)$$

Finalmente, a equação (4.22) pode ser apresentada como:

$$D = \exp k_2 - k_2 S \quad (4.40)$$

As condições inicial e de contorno, citadas nas equações (4.9), (4.10) e (4.11), para esse modelo, são expressas, em termos da variável S, como:

$$\text{C.I.:} \quad S(0, z) = -\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2} \exp k_2 \quad (4.41)$$

$$\text{C.C.(1):} \quad S(F_0^+, 1) = \frac{1}{k_2} \exp k_2 - \frac{1}{k_2} \left[\exp \left(k_2 \left(1 - \psi(F_0^+, 1) \right) \right) \right] \quad (4.42)$$

$$\text{C.C.(2):} \quad \left. \frac{\partial S}{\partial Z} \right|_{(F_0^+, 0)} = 0 \quad (4.43)$$

A equação diferencial (4.27), com as condições inicial e de contorno, foi resolvida pelo método explícito de diferenças finitas (ver Apêndice H).

4.4.1.2.2 Dependência do tipo potencial entre o coeficiente de difusão efetivo e a concentração

Definindo que o coeficiente de difusão efetivo varia com a concentração, segundo a função potencial:

$$D(X) = D_o (1 + k X)^{k_1} \quad (4.44)$$

Onde D_o é o coeficiente de difusão quando $X = 0$

Nesse caso, D^+ , o coeficiente de difusão variável quando $X = X_o$, é dado por:

$$D^+ = D_o (1 + k X_o)^{k_1} \quad (4.45)$$

Usando-se as equações (4.44) e (4.45) na equação (4.22), obtém-se:

$$D = \left[\frac{1 + k X}{1 + k X_o} \right]^{k_1} \quad (4.46)$$

Essa equação também pode ser expressa em função da concentração adimensional definida pela equação (4.19). Logo:

$$D = [1 + k_o(1 - \psi)]^{k_1} \quad (4.47)$$

Sendo que k_o é quociente de:

$$k_o = \frac{k(Y_1 / k(\bar{X}) - X_o)}{1 + k X_o} \quad (4.48)$$

Substituindo-se a equação (4.47) na equação (4.26) e integrando-se em função de ψ , a variável de transformação S fica definida por:

$$S = \frac{1}{k_o(k_1 + 1)} \left[(1 + k_o)^{k_1+1} - (1 + k_o(1 - \psi))^{k_1+1} \right] \quad (4.49)$$

Essa equação pode ser reagrupada como:

$$\psi = 1 - \frac{\left[(1 + k_o)^{k_1+1} - S k_o (k_1 + 1) \right]^{1/(k_1+1)} - 1}{k_o} \quad (4.50)$$

Substituindo-se essa equação em (4.47), verifica-se que D pode ser expressa como:

$$D = \left[(1 + k_o)^{k_1+1} - S k_o (k_1 + 1) \right]^{k_1/(k_1+1)} \quad (4.51)$$

A condição inicial para a equação de transferência de massa, definida anteriormente pela equação (4.9), neste modelo, é expressa por:

$$\text{C.I.:} \quad S(0, z) = \frac{1}{k_o (k_1 + 1)} \left[(1 + k_o)^{k_1+1} - 1 \right] \quad (4.52)$$

A primeira condição de contorno (4.10) é dada neste modelo por:

$$\text{C.C.(1):} \quad S(Fo^+, 1) = \frac{1}{k_o (k_1 + 1)} \left[(1 + k_o)^{k_1+1} - (1 + k_o (1 - \psi(Fo^+, 1)))^{k_1+1} \right] \quad (4.53)$$

Sendo que a segunda condição de contorno, equação (4.11), é igual ao modelo exponencial e expressa pela equação (4.43).

A equação diferencial (4.27), com as condições inicial e de contorno dadas pelas equações (4.52), (4.53) e (4.43), foi resolvida pelo método explícito de diferenças finitas (ver Apêndice H).

4.4.2 Determinação da difusividade a partir dos modelos numéricos propostos

Como foi mencionado nas seções 4.4.1.1 e 4.4.1.2, a solução da equação diferencial é obtida pelo método de diferenças finitas.

MYERS [1971] menciona que os métodos de diferenças finitas são usados frequentemente para a resolução de problemas não-lineares e problemas com propriedades variáveis.

4.4.2.1 Difusividade constante

Para a resolução da equação diferencial (4.16) pelo método implícito de solução, foram empregados 59 elementos de colocação ou 60 pontos. Esse número foi empregado para obter maior exatidão nas respostas. MYERS [1971] menciona que, quando é considerado um maior número de pontos de colocação, aproxima-se da solução exata.

Os incrementos de tempo empregados foram de 5 segundos. MYERS [1971] afirma que esperam-se melhores resultados quando os intervalos de tempo utilizados são menores. Há que se dizer que oscilações numéricas nunca aparecem nesse método, o qual é sempre estável.

Na solução do sistema de equações, em todos os casos, a convergência foi atingida com um número de iterações menor que 10.

Com os resultados mostrados na Tabela 4.6, pode-se observar que as concentrações na superfície encontram-se na faixa de 0,135 a 0,160 (expressos como grama de óleo por grama de sólido livre de óleo). Ao passo que os valores do coeficiente de difusão efetivo (D_o), às pressões de 64,7 e 69,7 bar e temperaturas de 16, 18 e 20°C, foram de $4,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$; e, para as temperaturas de 10, 12 e 14°C, foram de $6,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, à exceção da condição de pressão e temperatura de 69,7 bar e 12°C, cujo valor foi de $3,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. A ordem de grandeza obtida para os valores de difusividade correspondem, segundo SCHWARTZBERG e CHAO [1982], a valores de difusividade através de sólidos.

Na Tabela 4.6, mostra-se que os desvios ($\%e_r$) diminuíram consideravelmente em relação ao método anterior [SCHWARTZBERG e CHAO, 1982], sendo estes menores que 5,2%, em

todos os casos. Isso se deve ao fato de se estar considerando a concentração de óleo na superfície (X_s) dentro do modelo.

Tabela 4.6 Parâmetros estimados, considerando-se que o coeficiente de difusão efetivo é constante a diferentes condições de pressão e temperatura

Temp. (°C)	64,7 bar			69,7 bar		
	X_s g óleo/g m.l.o.**	$D_o \cdot 10^{10}$ (m ² /s)	%e _r *	X_s g óleo/g m.l.o	$D_o \cdot 10^{10}$ (m ² /s)	%e _r *
10	0,160	6,1	3,14	0,155	6,1	3,20
12	0,155	6,1	3,98	0,160	3,6	0,68
14	0,145	6,1	3,23	0,135	6,1	3,23
16	0,145	4,1	1,63	0,155	4,1	1,50
18	0,145	4,1	5,13	0,145	4,1	3,51
20	0,145	4,1	2,20	0,145	4,1	1,93

$$* \quad \%e_r = \frac{\sum_{i=1}^{N_p} | \psi_{pred_i} - \psi_{exp_i} |}{N_p \psi_{exp_i}}$$

** material livre de óleo (m.l.o)

4.4.2.2 Dependência do tipo exponencial entre o coeficiente de difusão efetivo e a concentração

Na solução desta equação diferencial, pelo método explícito de diferenças finitas, foi necessário utilizar o maior número de pontos de colocação possível e pequenos incrementos

de tempo para se aproximar da solução exata e também evitar oscilações numéricas. Foram empregados 60 pontos de colocação e intervalos de tempo de 5 segundos.

MYERS [1971] menciona que uma das dificuldades com esse método é que podem aparecer oscilações numéricas, as quais podem tornar-se instáveis se grandes intervalos de tempo são empregados. Assim, ARPACI [1966] afirma que, na formulação diferencial em um problema de estado não-estacionário, deve ser considerado o critério de estabilidade para as equações diferenciais. No caso do presente trabalho:

$$\frac{D \Delta Fo^+}{(\Delta Z)^2} \leq \frac{1}{2} \quad (4.56)$$

Onde D é dado na equação (h.5) do apêndice H.

Os resultados das estimativas dos parâmetros k_1 , X_s e D_0 são expostos na Tabela 4.7, onde é possível verificar que, a 64,7 e 69,7 bar e temperaturas de 16, 18 e 20°C, os valores de concentração na superfície são de 0,145 (g óleo/g de matéria livre de óleo), enquanto que, às temperaturas de 10, 12 e 14°C, foram de 0,155 (g óleo/g de matéria livre de óleo), com exceção das condições de pressão e temperatura, respectivamente, de 69,7 bar e 14°C, que foi de 0,145 (g óleo/g de matéria livre de óleo). Esses valores de concentração encontram-se dentro da faixa de concentrações obtida no método estudado no item 4.4.2.1.

Na mesma Tabela, observa-se que os valores de difusividade efetiva (D_0), a 64,7 bar e 69,7 bar e temperaturas de 16, 18 e 20°C, são iguais a $3,64 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ e, para temperaturas de 10, 12 e 14°C, foram de $4,97 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, exceto a 69,7 bar e 12°C, que foi de $3,64 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Na Tabela 4.7, também mostra-se que os erros relativos médios são menores que 5%.

Tabela 4.7 Parâmetros estimados da relação do tipo exponencial entre o coeficiente de difusão efetivo e a concentração, a diferentes condições de pressão e temperatura

64,7 bar					69,7 bar			
Temp. (°C)	$k_1 \cdot 10^6$ g m.l.o/g óleo	X_s g óleo/g m.l.o	$D_o \cdot 10^{10}$ (m ² /s)	% \bar{e}_r *	$k_1 \cdot 10^6$ g m.l.o/g óleo	X_s g óleo/g m.l.o	$D_o \cdot 10^{10}$ (m ² /s)	% \bar{e}_r *
10	1,93	0,155	4,97	3,05	1,93	0,155	4,97	2,75
12	1,93	0,155	4,97	1,83	1,32	0,155	3,64	0,81
14	1,93	0,155	4,97	1,64	1,93	0,145	4,97	2,02
16	1,32	0,145	3,64	3,43	1,32	0,145	3,64	4,16
18	1,32	0,145	3,64	2,00	1,32	0,145	3,64	4,97
20	1,32	0,145	3,64	3,24	1,32	0,145	3,64	3,13

$$* \% \bar{e}_r = \frac{\sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{\psi_{pred_i} - \psi_{exp_i}}{\psi_{exp_i}} \right|}{N_p}$$

4.4.2.3 Dependência do tipo potencial entre o coeficiente de difusão efetivo e a concentração

Para a solução do método explícito, foram utilizados 60 pontos de colocação com intervalos de tempo de 5 segundos, para, como já foi mencionado no modelo exponencial, obter-se uma solução mais exata e evitar o aparecimento de oscilações numéricas.

O critério de estabilidade, nesse caso, também é definido pela mesma inequação empregada para o modelo exponencial (4.56), acima citado, no qual D é dado pela equação (h.6).

Os valores obtidos de k_1 , X_s e D_o são mostrados na Tabela 4.8, considerando-se o valor de $k = 1$, sendo que os valores de concentração na superfície, às pressões de 64,7 e 69,7 bar e temperaturas de 14, 16, 18 e 20°C, foram de 0,145 (g óleo/g de matéria livre de óleo) e, para as temperaturas de 10 e 12°C, foram de 0,160 (g óleo/g de matéria livre de óleo), sendo que tais valores de concentração não mudam com a temperatura.

No caso dos valores da difusividade efetiva (D_o), esses encontram-se na faixa de $3,25 \cdot 10^{-10}$ e $5,25 \cdot 10^{-10}$ m²/s. Valores esses cuja ordem de grandeza são similares aos valores de difusividade preditos nos dois modelos anteriormente estudados.

Como pode-se observar na Tabela 4.8, em todos os casos, os desvios foram menores que 3,5%.

Tabela 4.8 Parâmetros estimados da relação do tipo potencial entre o coeficiente de difusão efetivo e a concentração a diferentes condições de pressão e temperatura *

Temp. (°C)	64,7 bar				69,7 bar			
	k_1	X_s g óleo/g m.l.o	$D_o \cdot 10^{10}$ (m ² /s)	$\bar{\%e}_r$ **	k_1	X_s g óleo/g m.l.o	$D_o \cdot 10^{10}$ (m ² /s)	$\bar{\%e}_r$ **
10	-1,1	0,160	5,25	2,58	-1,1	0,160	5,25	2,71
12	-1,1	0,160	5,25	3,39	-1,1	0,160	3,71	1,22
14	-1,2	0,145	5,25	2,46	-1,2	0,145	5,25	2,52
16	-1,4	0,145	4,21	1,93	-1,4	0,145	4,21	1,95
18	-1,4	0,145	3,26	2,69	-1,4	0,145	3,25	3,11
20	-1,4	0,145	4,21	2,22	-1,4	0,145	4,21	1,60

* $k = 1,00$ (g m.l.o/g óleo);

$$** \bar{\%e}_r = \frac{\sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{\Psi_{pred_i} - \Psi_{exp_i}}{\Psi_{exp_i}} \right|}{N_p}$$

4.5 Comparação entre os métodos utilizados, para prever os coeficientes de difusão efetivo

Nas Figuras 4.13 até 4.24, apresentam-se os gráficos para cada um dos modelos empregados neste trabalho.

Para os dois métodos de diferenças finitas empregados, foram utilizados incrementos de tempo de 5 segundos, com 60 pontos de colocação, sendo que os intervalos para o número de Fourier estiveram na ordem de grandeza de 10^{-5} . Valores similares de intervalos para números de Fourier foram empregados por TEIXEIRA [1995], para a simulação de secagem de lula, e por DEL VALLE e AGUILERA [1989], para a simulação de extração de óleo de cogumelos em pó com CO_2 supercrítico.

4.5.1 Análise de resíduos

Nas Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8, observa-se que, à pressão de 64,7 bar, os menores erros relativos médios, a 12, 14 e 18°C, foram obtidos pelo modelo exponencial. A 10 e 20°C, pelo modelo potencial e, a 16°C, pelo modelo de difusão constante. Enquanto que à pressão de 69,7 bar para o modelo exponencial, os menores erros foram a 14°C, para o modelo potencial a 10, 18 e 20°C e para o modelo de difusão constante, a 12 e 16°C.

Para a escolha do melhor modelo em estudo, não só deve-se considerar o erro relativo médio, mas também os gráficos de resíduos.

PETENATE e RAMOS [1995] mencionam que o gráfico de resíduos em função dos valores preditos é uma ferramenta básica para estabelecer a qualidade do ajuste do modelo. Se os dados são bem representados pelo modelo proposto, então os gráficos de resíduos deveriam se parecer com uma dispersão aleatória. Esses autores também afirmam que se somente uma pequena porcentagem das observações tem resíduos grandes, então estas observações podem ser "out-liers", denominadas assim por não se ajustarem ao resto dos dados.

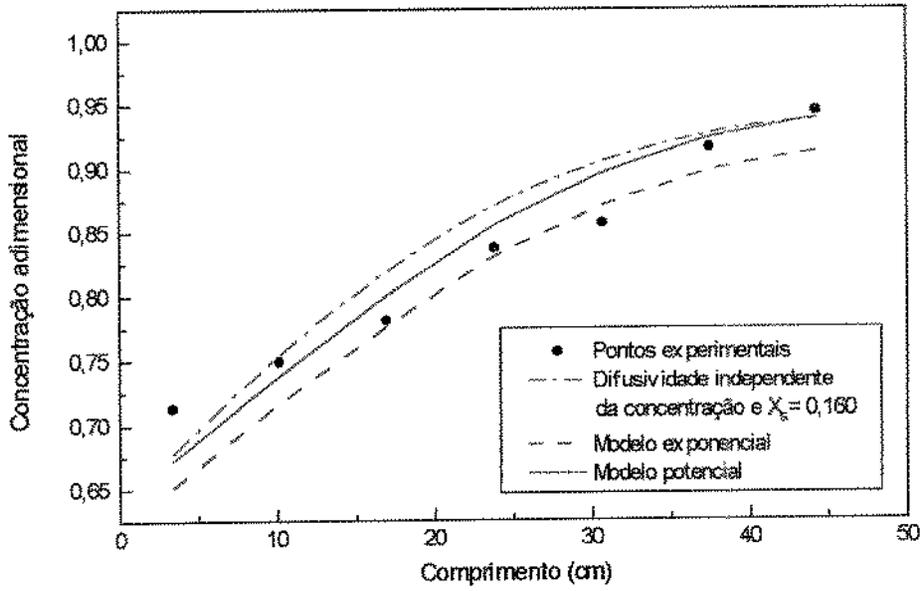


Figura 4.13 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 64,7 bar e 10°C

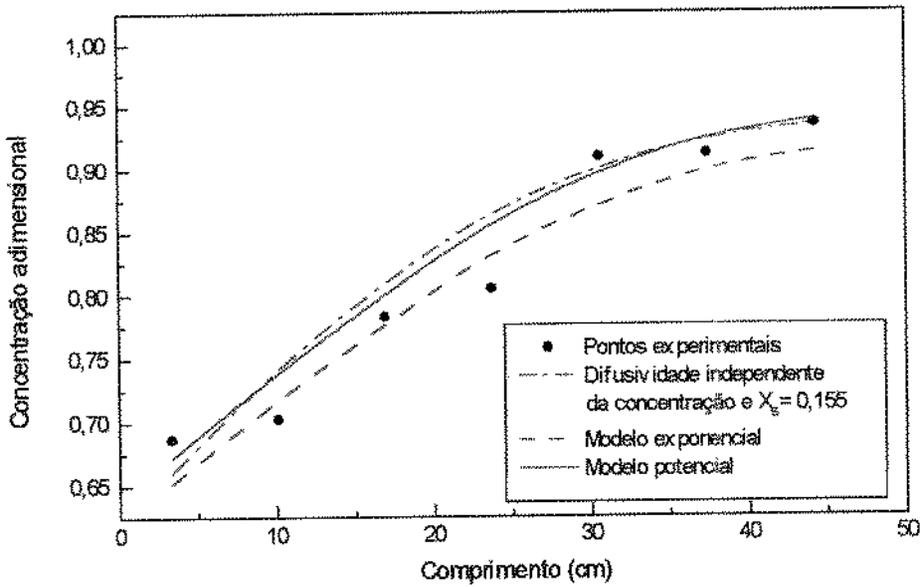


Figura 4.14 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 69,7 bar e 10°C

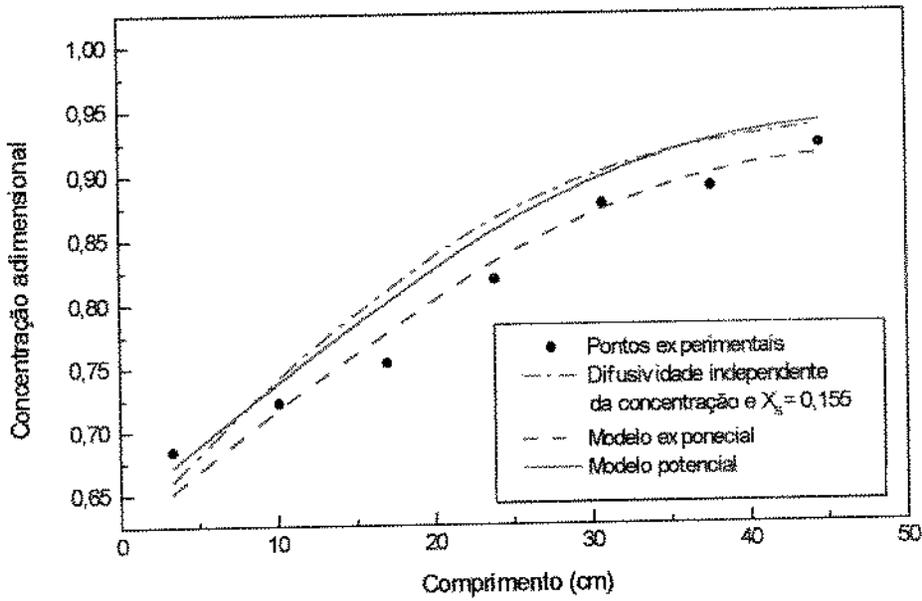


Figura 4.15 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 64,7 bar e 12°C

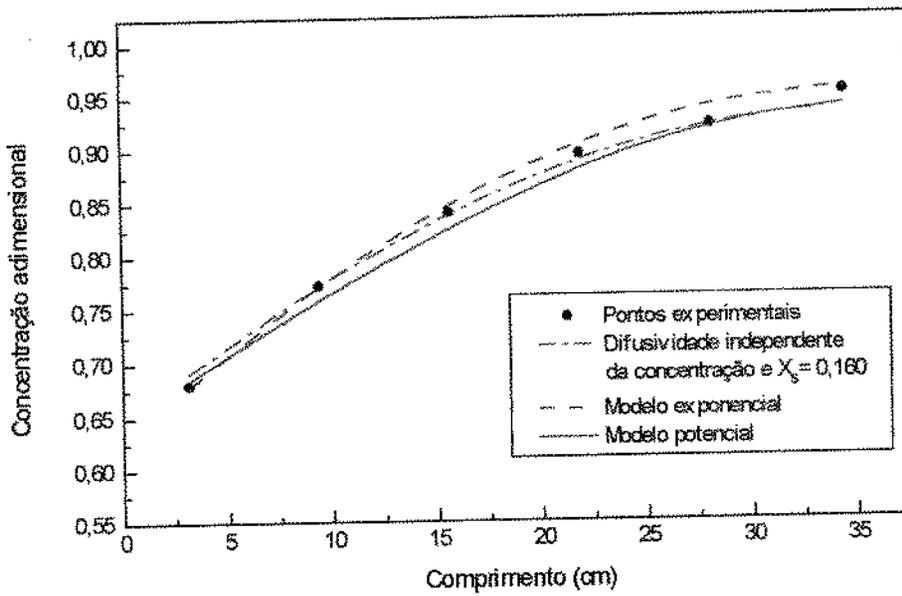


Figura 4.16 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 69,7 bar e 12°C

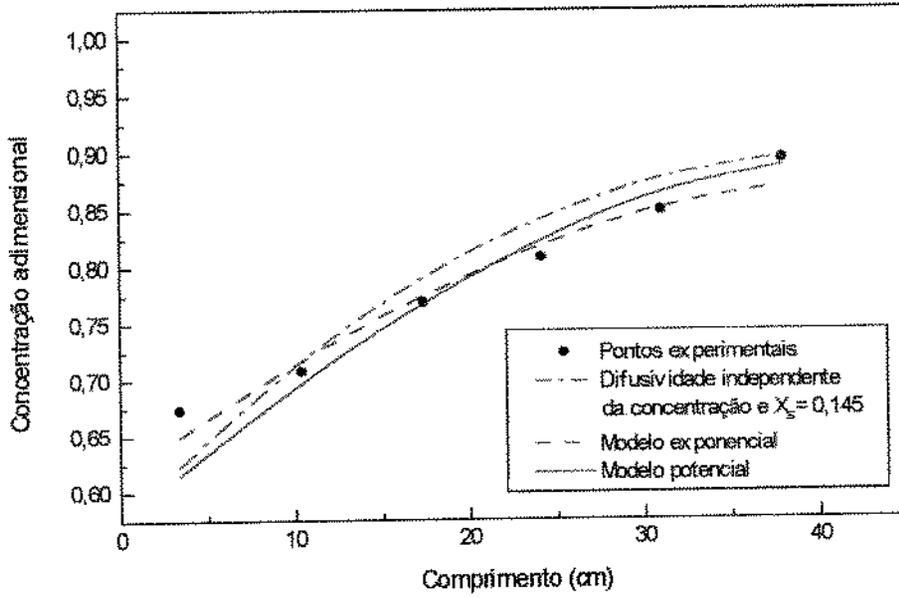


Figura 4.17 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 64,7 bar e 14°C

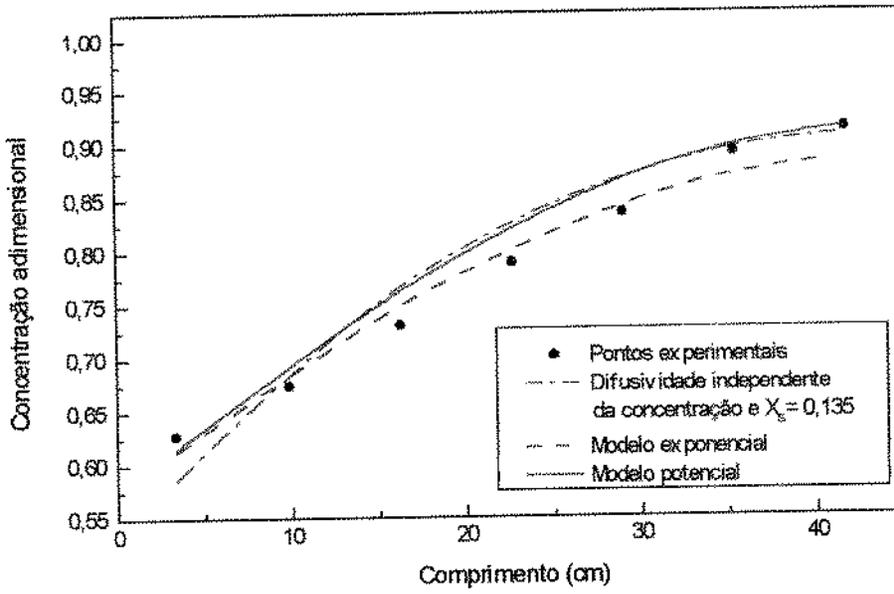


Figura 4.18 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 69,7 bar e 14°C

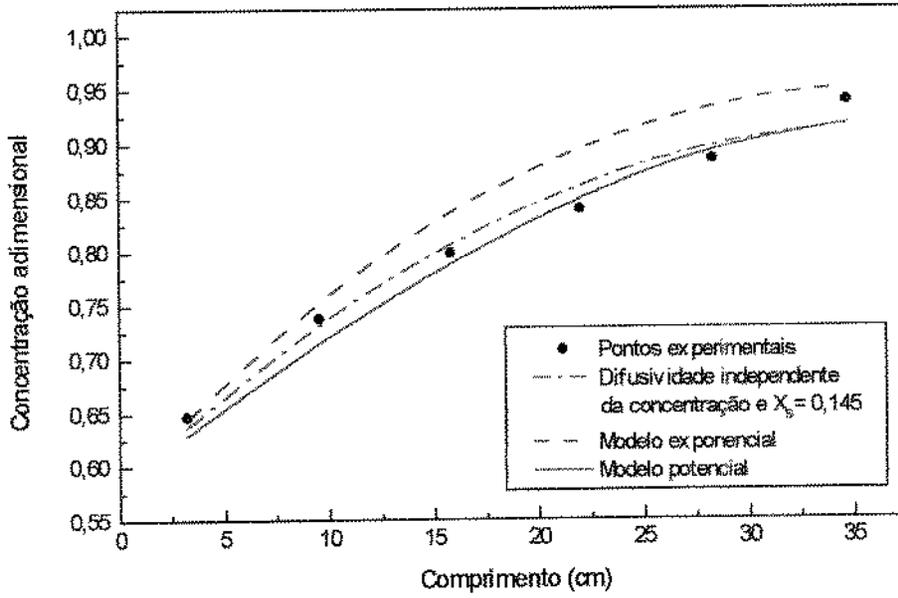


Figura 4.19 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 64,7 bar e 16°C

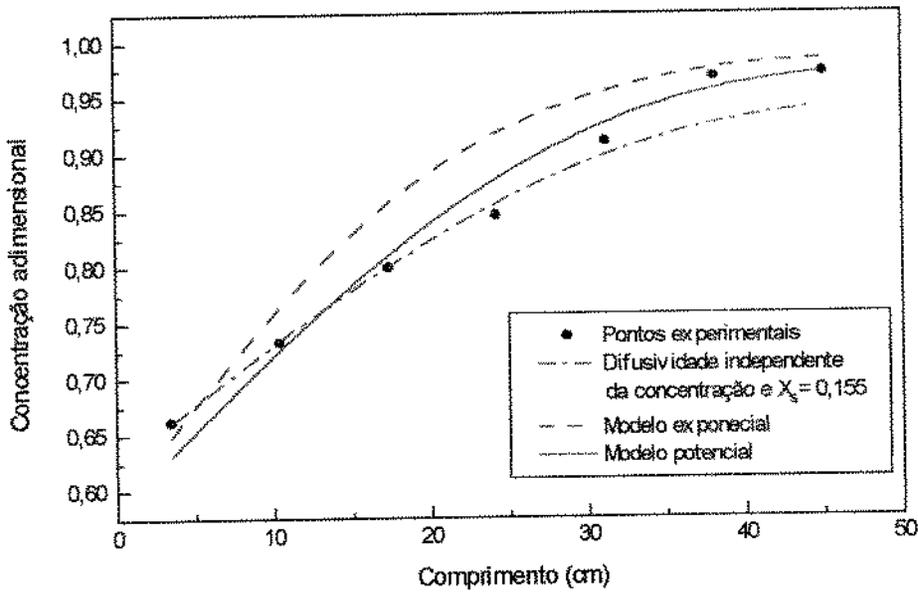


Figura 4.20 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 69,7 bar e 16°C

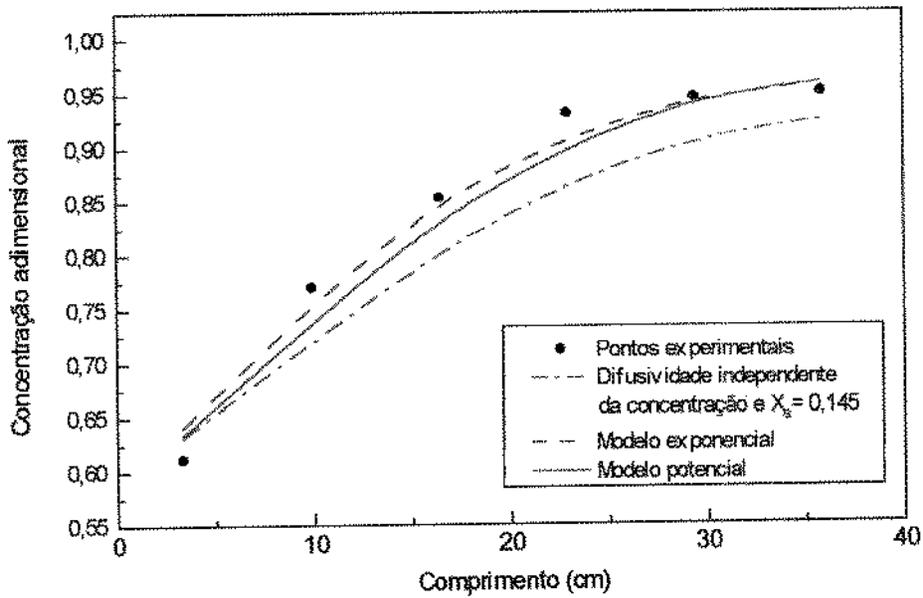


Figura 4.21 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 64,7 bar e 18°C

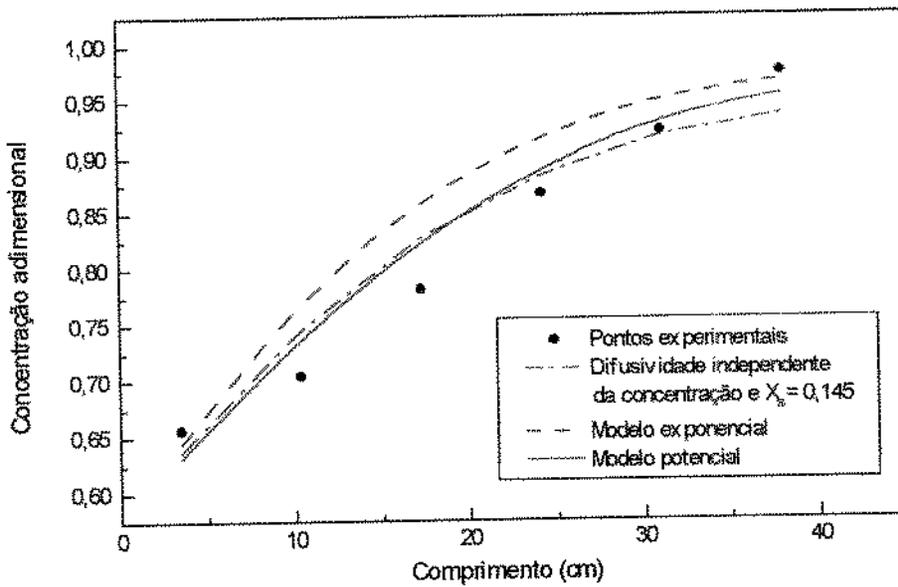


Figura 4.22 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 69,7 bar e 18°C

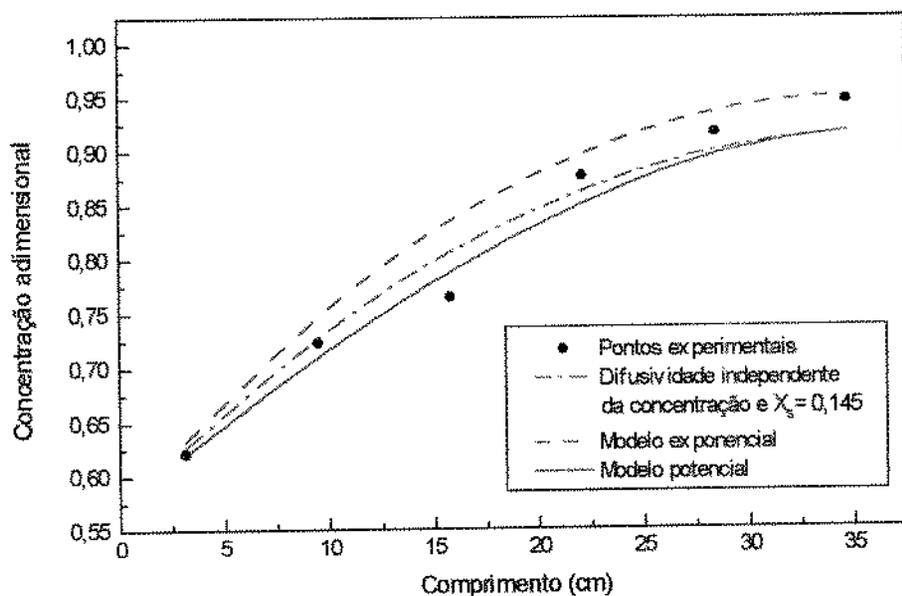


Figura 4.23 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 64,7 bar e 20°C

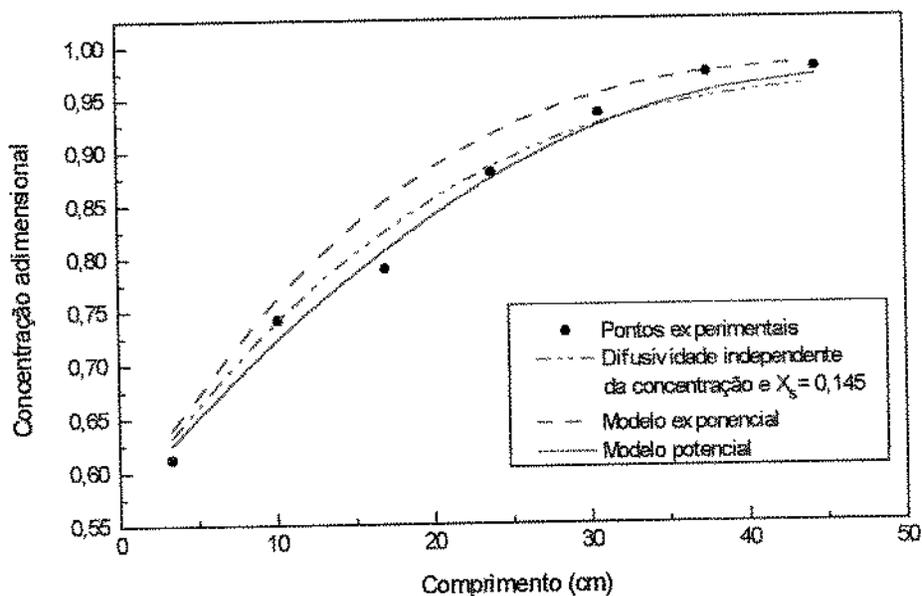


Figura 4.24 Valores de concentração em função do comprimento do leito a 69,7 bar e 20°C

Nas Figuras K.1 até K.12 do Apêndice K, apresentam-se graficados os valores de resíduos encontrados para as diferentes condições de pressão e temperatura estudadas. No modelo exponencial, o melhor ajuste encontra-se para as condições de pressão e temperatura mostrada na Figura K.4 e, moderadamente, nas Figuras K.3, K.5 e K.11. Enquanto que para o modelo potencial, os melhores ajustes encontram-se nas Figuras K.7, K.8, K.11, e K.12 e, moderadamente, nas Figuras K.2, K.4 e K.5. Para o modelo de difusão constante, encontrou-se um bom ajuste na Figura K.4.

Nas Figuras K.1, K.2, K.3, K.5 e K.10, observa-se a possível presença de, pelo menos, 1 "out-liers", o que está associado ao erro experimental.

Nas Figuras K.1, K.3, K.5, K.6, K.9 e K.10, os resíduos apresentam tendências que podem sugerir a falta de um termo no modelo, mas, por não estarem presentes em todas as condições de pressão e temperatura estudadas, levam a pensar que é devido ao erro experimental.

Com base na análise feita dos modelos estudados (erro relativo médio e análise de resíduos), conclui-se que o modelo potencial é o mais adequado para prever o coeficiente de difusão efetivo para as condições empregadas.

4.5.2 Análise dos parâmetros

Os valores de difusividade D_0 encontram-se na faixa de $3,25 \cdot 10^{-10}$ e $5,25 \cdot 10^{-10}$ m^2/s (ver Tabela 4.8), sendo esses menores que os valores de difusividade livre binária e pseudobinária (Tabelas F.1 e F.2), o que é consequência da presença da compactação do material sólido. Assim, DEL VALLE e AGUILERA [1989] mencionam que obviamente uma grande interferência da densidade da matriz sólida sobre a difusão dos solutos deve ser esperada, sendo que a difusividade no sólido diminui quando esse é compactado.

Comparados tais valores com os fornecidos pela literatura, tem-se que ROY *et al.* [1996], a partir dos dados experimentais obtidos para a extração de óleo de gengibre para diferentes vazões de CO_2 , após terem sido otimizados os parâmetros no seu modelo de um núcleo se reduzindo, encontraram que o valor da difusividade efetiva foi de $2,5 \cdot 10^{-10}$ m^2/s .

REVERCHON *et al.* [1993] mediram a difusividade mássica dos óleos essenciais de manjeriço, orégano e alecrim em CO₂ para diferentes tamanhos de partículas a 100 bar e 313 K, sendo que os valores encontrados variam de $1,4 \cdot 10^{-13}$ a $2,8 \cdot 10^{-13}$ m²/s, conforme calculado pelo método que descreve a transferência de massa de uma partícula simples esférica.

DEL VALLE e AGUILERA [1989] determinaram que a fração de oleoresina localizada nos poros foi facilmente extraída, e o coeficiente de difusão medido variou de 1 a $1,5 \cdot 10^{-8}$ m²/s (similar em magnitude à difusão livre do soluto em um fluido supercrítico), enquanto a oleoresina que fica confinada na matriz sólida foi extraída a difusividades de 100 a 150 vezes menores.

REVERCHON *et al.* [1993] explicam que os diversos valores de difusividade encontrados na literatura podem dever-se às diferentes resistências à transferência de massa que oferecem os diferentes tipos de materiais vegetais, devido aos diversos tipos de estrutura celular que possuem, bem como aos diferentes mecanismos de extração de soluto.

Nas Figuras 4.13 até 4.24, observa-se que existe uma boa correlação entre as curvas preditas pelo modelo potencial e os dados experimentais. Na Tabela 4.8, observa-se que para as temperaturas de 10, 14, 16, 18 e 20°C, o valor do coeficiente de difusão efetivo (D_o) não muda quando a pressão aumenta em 5 bar. Por outro lado, a 12°C, quando a pressão aumenta de 64,7 bar para 69,7 bar, o valor do coeficiente de difusão diminuiu em 29%.

Na Figura 4.25, pode-se apreciar que, à temperatura constante, os valores D_o não são afetados pela pressão (à exceção de 12°C). No caso de difusão binária, LIONG *et al.* [1991a,b] mencionam que geralmente a tendência observada é a de que o coeficiente de difusão diminui com o aumento da pressão. Isso está de acordo com os valores de difusividade binária e pseudobinária preditas e mostradas nas Tabelas F.1 e F.2, apesar de que nessas mesmas tabelas observa-se que, à temperatura constante, não existe uma diferença significativa entre os valores de difusividade preditos às pressões de 64,7 e 69,7 bar.

Se a análise for feita à pressão constante, na Figura 4.25 observa-se que, nas temperaturas de 10, 12 e 14°C, os valores de D_o são maiores do que nas temperaturas de 16, 18 e 20°C,

sendo que o que se deve esperar é que os valores de difusividade diminuam quando diminui a temperatura. Essa tendência também foi observada no modelo exponencial e de difusividade constante.

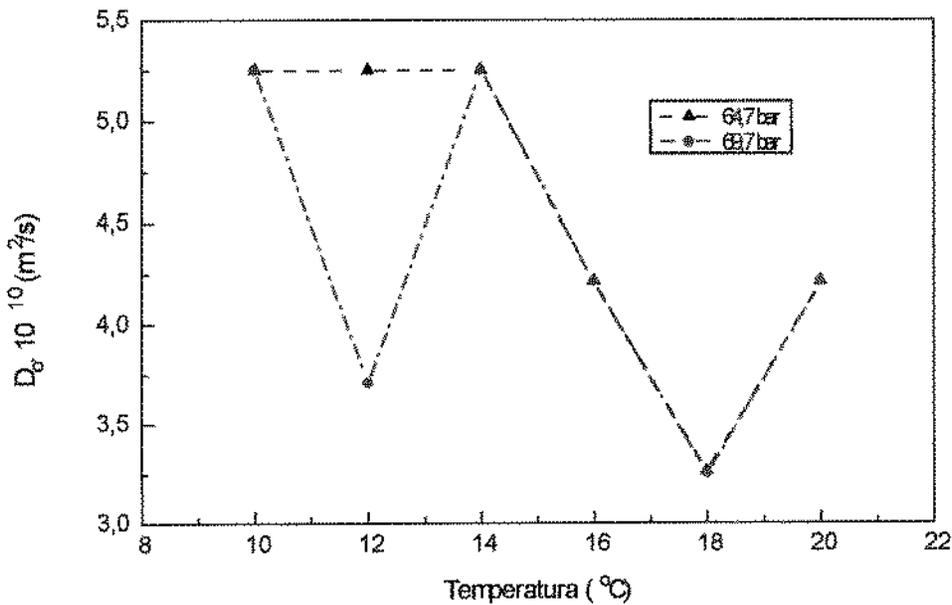


Figura 4.25 Valores de D_0 em função da temperatura

Diversos fenômenos podem estar agindo, e a explicação deste comportamento só pode ser completa, considerando-se o efeito combinado de todos eles. O coeficiente de difusão pode estar associado à interação do soluto tanto na fase sólida quanto na fase fluida. As limitações termodinâmicas do sistema também podem, em algum momento, interferir com o coeficiente de difusão efetivo, contudo esse fenômeno não foi considerado no modelo. Existe a possibilidade de que as condições operacionais empregadas estejam perto da região “crossover”, pois resultados, na literatura, mencionam que existe um valor mínimo de

solubilidade a 16°C para pressões de 60,5 e 70 bar. Outro fenômeno que deve ser considerado é a modificação da composição do extrato observadas, para as pressões e temperaturas em estudo. Assim, a composição é fortemente afetada pela temperatura a 64,7 bar, porém isso não é observado a 69,7 bar (ver Tabela 4.8). Assim, a possível conversão de eugenol em acetato de eugenol é responsável, ao menos parcialmente, pelo comportamento observado no coeficiente de difusão efetivo.

Provavelmente, o conhecimento do papel de cada soluto na interação com a matriz sólida, bem como com o solvente, poderia ajudar a explicar o comportamento do coeficiente de difusão efetivo.

O comportamento de D_e também pode ser devido ao fato de que, com o CO_2 , em estado de líquido subcrítico, à medida que se diminui a temperatura do sistema, a densidade do CO_2 aumenta (ver Figura 4.1), sendo que a altas densidades (entre 800 e 1.100 kg/m^3), REVERCHON [1997] afirma que o CO_2 líquido exibe uma alto poder de solvatação para todos os componentes lipofílicos contidos na matriz vegetal, sendo nessas condições baixa a seletividade do CO_2 .

Assim, os altos valores de D_e encontrados para as temperaturas de 10 a 14°C não são causados pelo aumento da densidade (porque com o aumento da densidade diminui a difusividade), e sim pelo aumento do poder do solvatação do CO_2 nestas condições.

Também, a possível presença de ceras no óleo obtido podem estar afetando os valores de difusividade efetiva. REVERCHON [1996] e REVERCHON [1997] afirmam que no caso das ceras, apesar de serem pouco solúveis em CO_2 líquido, particularmente a temperaturas em torno de 0°C, elas podem ser extraídas por estarem localizadas na superfície das folhas (onde tem a função de controlar a transpiração) e, por não terem afinidade com outras partes da superfície, são extraídas como consequência da baixa resistência à transferência de massa na fase sólida.

Na Tabela 4.8, mostra-se que as concentrações de óleo na superfície preditas estão na faixa de 0,145 a 0,160 g óleo/g (material livre de óleo). De acordo com DEL VALLE e AGUILERA [1989] pode-se afirmar que, a menos que se atinja a saturação durante a

extração, a concentração na superfície poderia ser função da quantidade de componentes solubilizados na matriz, que, por sua vez, depende do poder de solvatação.

Nas Figuras 4.26 até 4.31, mostram-se os valores de difusividade em função da concentração, onde observa-se que a difusividade aumenta com a diminuição da concentração. Isso é típico no caso de secagem de produtos porosos ou granulares [KARATHANOS *et al.*, 1990], onde a difusividade aumenta com a concentração até um ponto em que a difusividade começa a decrescer com a diminuição da concentração. Também deve-se ao fato de que as maiores concentrações de óleo são encontradas à medida que se penetra no cilindro.

4.5.3 Número de Fourier e condição de sólido finito

Na condição de contorno (equação (4.11)), dado pela extremidade selada no sólido (posição $z = 0$), uma das dificuldades foi definir corretamente se a condição de contorno corresponde ao de um sólido finito ou semi-infinito. No desenvolvimento matemático, a equação (4.11) pode ser formulada, em diferenças finitas, tanto para um meio finito ou semi-infinito, diferente apenas no significado físico desta condição. Similares considerações foram feitas por LUNA e CHÁVEZ [1992] para formular o seu modelo matemático através do método analítico integral, para obter o perfil de concentração teórico e o coeficiente de pseudodifusão durante a salga de queijo.

Tendo-se obtido os valores de difusividade, calcularam-se os valores de números de Fourier, sendo que esses valores, para todas as condições de pressão e temperatura estudadas, foram menores que 0,003. GROS *et al.* [1984] e TURHAN e KALENTUNÇ [1992] mencionam que um sólido comporta-se como um meio finito quando os números de Fourier são maiores que 0,05, do contrário o meio sólido é considerado um meio semi-infinito. Dessa forma, no caso do presente trabalho, a condição de contorno dada pela equação (4.11) corresponde a de um sólido semi-infinito.

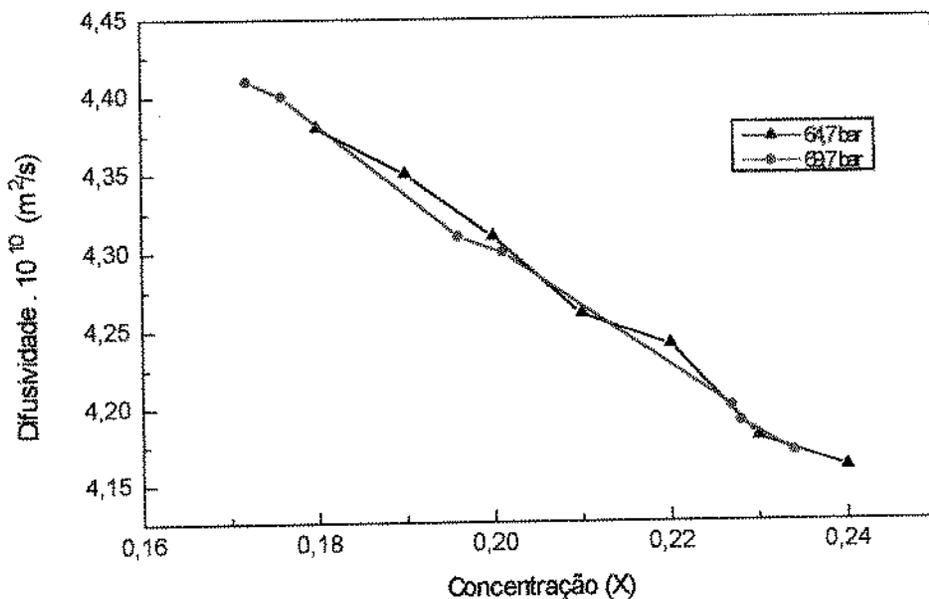


Figura 4.26 Valores de difusividade efetiva em função da concentração a 10°C

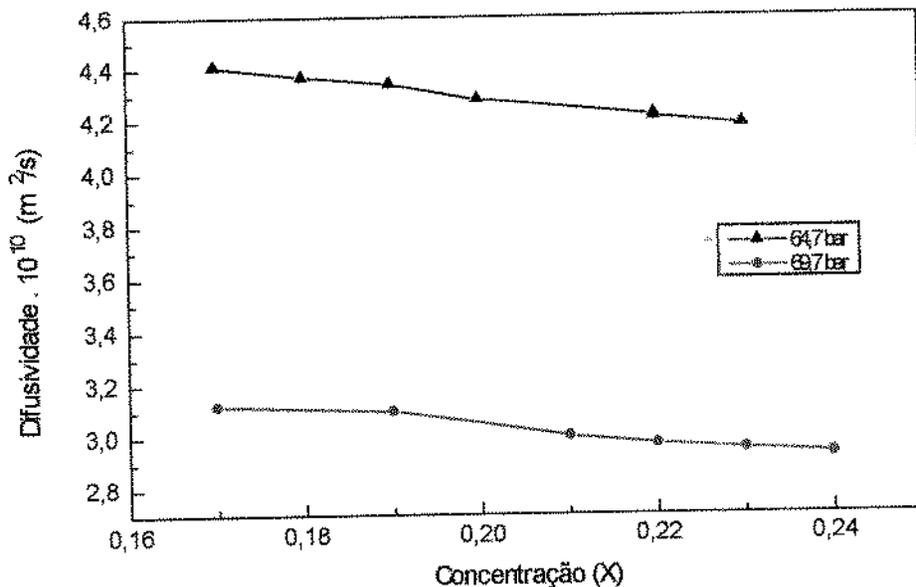


Figura 4.27 Valores de difusividade efetiva em função da concentração a 12°C

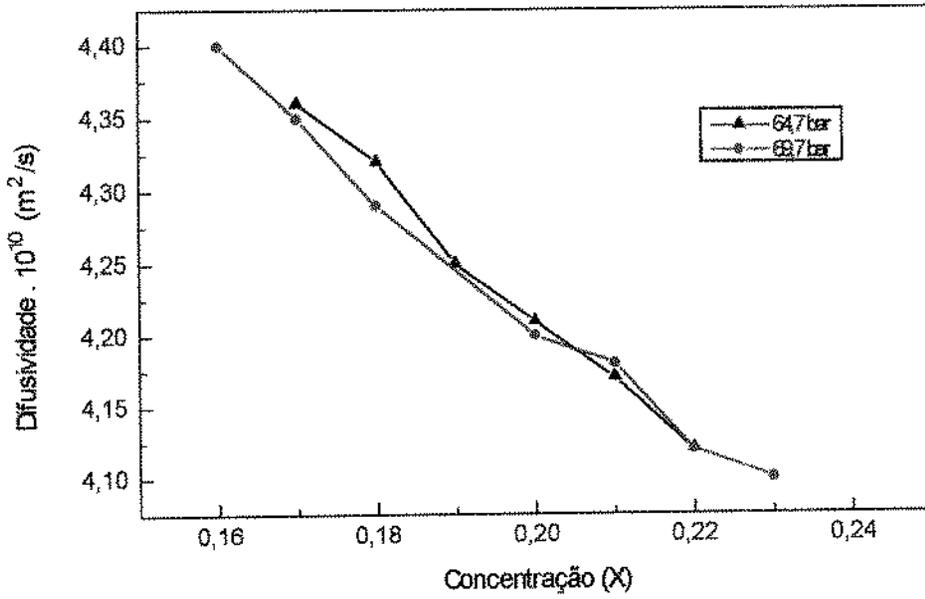


Figura 4.28 Valores de difusividade efetiva em função da concentração a 14°C

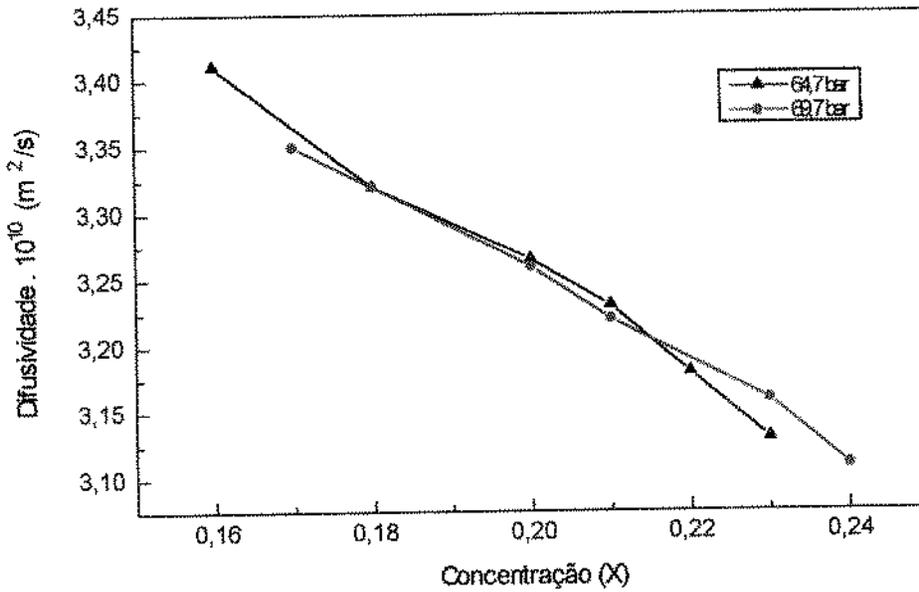


Figura 4.29 Valores de difusividade efetiva em função da concentração a 16°C

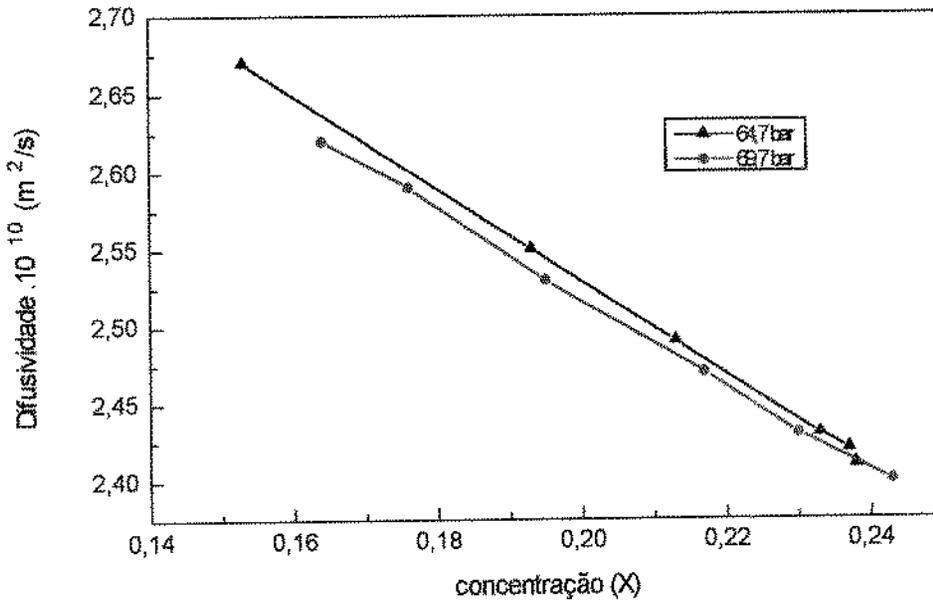


Figura 4.30 Valores de difusividade efetiva em função da concentração a 18°C

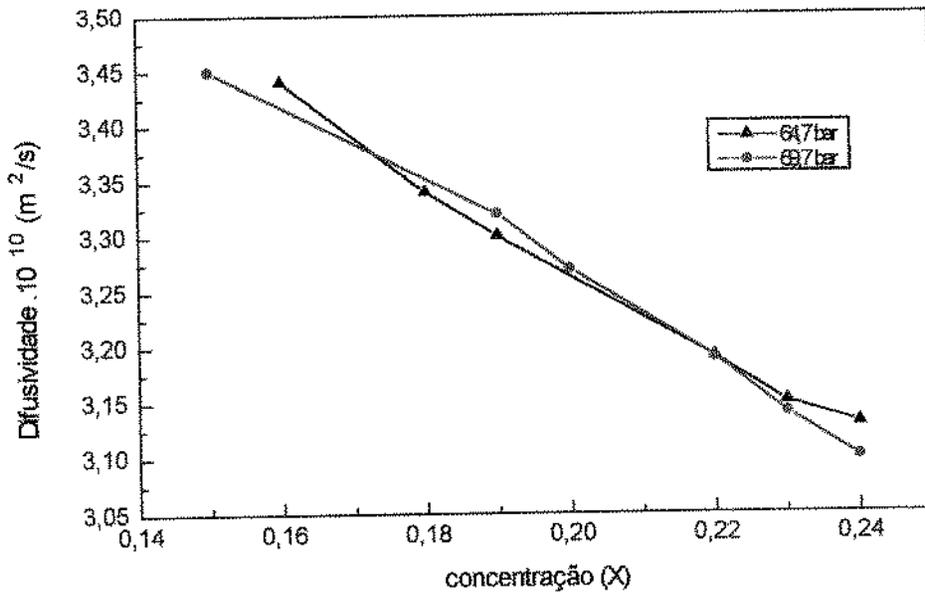


Figura 4.31 Valores de difusividade efetiva em função da concentração a 20°C

5. CONCLUSÃO

O coeficiente de difusão efetivo do óleo essencial de cravo-da-índia, em CO₂ líquido subcrítico, foi determinado experimentalmente a 64,7 e 69,7 bar e temperaturas entre 10 e 20°C.

O equipamento experimental utilizado foi um extrator de leito fixo, formado de cravo-da-índia moído (mesh -32 + 65), previamente compactado na forma cilíndrica com 2,17 cm de diâmetro e comprimento na faixa de 6,2 e 7,2 cm, de densidade uniforme, considerando cada cilindro como um sólido. Cada experimento utilizou 9 cilindros.

Os cilindros compactados apresentaram uma densidade de $882 \pm 28 \text{ kg/m}^3$.

Foram estudados quatro modelos para a avaliação da dependência entre o coeficiente de difusão efetivo e a concentração. Considerando-se o erro relativo médio e a análise de resíduos, encontrou-se que o modelo potencial foi o melhor dos modelos estudados para prever os valores de difusividade. Os erros relativos médios para todas as condições de pressão e temperatura foram menores que 3,5 %.

Os valores preditos de D_e estão na faixa de $3,25 \cdot 10^{-10}$ e $5,25 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, e, à temperatura constante, não são afetados pela pressão.

Encontrou-se que o coeficiente de difusão efetivo, para um tempo de escoamento do CO₂ de 7 horas, aumenta com a diminuição da concentração.

Os números de Fourier encontrados foram menores que 0,003, valores que indicam que o sólido comportou-se como um meio semi-infinito.

O teor de óleo encontrado no cravo-da-índia, pelo método de solvente orgânico, foi de $24,9 \pm 0,2\%$.

Os principais constituintes do óleo de cravo-da-índia obtidos pela extração com CO₂ foram: eugenol, β -cariofileno, α -humuleno e acetato de eugenila.

6. RECOMENDAÇÕES

Utilizar o sistema experimental desenvolvido na determinação do coeficiente de difusão efetivo dos óleos essenciais de outros alimentos.

Estudar o efeito de cada soluto na interação com a matriz sólida e com o solvente na determinação do coeficiente de difusão efetivo.

Utilizar a metodologia empregada na determinação da difusividade do óleo essencial e usar um material inerte como sistema modelo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS (ASAE). Method of determining and expressing fineness of feed materials by sieving. American Society of Agricultural Engineers Standard, p. 447-448, 1993.
- ARPACI, V. S. Conduction heat transfer. Massachussets: Addison-Wesley Publishing Company, 1966. 550 p.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, N. E. Transport phenomena. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1960. 780 p.
- BRUNNER, G. Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes. New York: Steinkopff Darmstadt Springer, 1994. 386 p.
- BULLEY, N. R.; FATTORI, M.; MEISEN, A.; MOYLS, L. Supercritical fluid extraction of vegetable oil seeds. Journal of American Oil Chemist' Society, v. 61, n. 8, p. 1362-1365, 1984.
- CABRAL, F. A.; MEIRELES-PETENATE, M. A. A. Modelagem matemática para um extrator de leite fixo para óleos essenciais. XVIII Encontro Sobre Escoamento em Meios Porosos, Brasil, 1990.
- CATCHPOLE, O. J.; KING, M. B. Measurement and correlation of binary diffusion coefficients in near critical fluids. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 33, n. 7, p. 1828-1837, 1994.
- CHU, S. T.; HUSTRULID, A. Numerical solution of diffusion equations. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, v. 11, n. 5, p. 705-708, 1968a.
- CHU, S. T.; HUSTRULID, A. General characteristics of variable diffusivity process and the dynamic equilibrium moisture content. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, v. 11, n. 5. p. 709-710, 1968b.

- CRANK, J. The mathematics of diffusion. 2. ed. London: Oxford University Press, 1975. 414 p.
- DEBENEDETTI, P. G.; REID, R. C. Diffusion and mass transfer in supercritical fluids. American Institute of Chemical Engineers Journal, v. 32, n. 12, p. 2034-2046, 1986.
- DEBENEDETTI, P. G. Diffusion and mass transfer in supercritical fluids. Boston, 1984. 427 p. Tese de Doutorado em Engenharia Química - Chemical Engineering Department, Massachusetts Institute of Technology.
- DEL VALLE, J. M.; AGUILERA, J. M. Effects of substrate densification and CO₂ conditions on supercritical extraction of mushroom oleoresins. Journal of Food Science, v. 54, n. 1, p. 135-141, 1989.
- FARREL, K. T. Spices condiments and seasoning. 2nd. ed. New York: AVI Book, 1990. 413 p.
- FERREIRA, S. R. S. Cinética de transferência de massa na extração supercrítica de óleo essencial de pimenta-do-reino. Campinas, 1996. 218 p. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- FERREIRA, S. R. S. Extração com dióxido de carbono líquido subcrítico de óleo essencial de pimenta-do-reino. Campinas, 1991. 191 p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- FUNAZUKURI, T.; HASHISU, S.; WAKAO, N. Measurement of binary diffusion coefficient of C₁₆-C₂₄ unsaturated fatty acid methyl esters in supercritical carbon dioxide. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 30, n. 6, p. 1323-1329, 1991.
- FUNAZUKURI, T.; ISHIWATA, Y.; WAKAO, N. Predictive correlation for binary diffusion coefficients in dense carbon dioxide. American Institute of Chemical Journal, v. 38, n. 11, p. 1761-1768, 1992.

- GEANKOPLIS, C. J. Transport processes and unit operations. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, Inc., 1993. 921 p.
- 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. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas .
- GOPALAKRISHNAN, N.; SHANTI, P. P.; NARAYANAN, C. S. Composition of clove (*Syzygium aromaticum*) bud oil extrated using carbon dioxide. Journal of Science of Food and Agriculture, v. 50, n. 1, p. 111-117, 1990.
- GOPALAKRISHNAN, M.; NARAYANAN, C. S.; MATHEW, A. G. Sesquiterpene hydrocarbons from clove oil. Food Science & Technology: Lebensmittel Wissenschaft & Technologie, v. 17, n. 1, p. 42-43, 1984.
- GOPALAKRISHNAN, M.; MENON, N.; MATHEW, A. G. Changes in the composition of clove oil during maturation. Journal of Food Science and Technology, v. 19, n. 5, p. 190-192, 1982.
- GOTO, M.; SATO, M.; HIROSE, T. Extration of peppermint oil supercritical carbon dioxide. Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 26, n. 4, p. 401-407, 1993.
- GROS, J. B.; DUSSAP, C. G.; GONZALEZ-MENDEZ, N. Solute diffusivities in meat. In: Brian McKenna. Engineering and foods. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1984. p. 287-297.
- HSU, K. H. A diffusion model with a concentration dependent diffusion coefficient for describing water movement in legumes during soaking. Journal of Food Science, v. 48, n. 2, p. 618-622, 1983.
- HUANG, F. H.; LI, M. H.; LEE, L. L.; STARLING, K. E.; CHUNG, F. T. H. An accurate equation of state for carbon dioxide. Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 18, n. 6, 1985.

- KARATHANOS, V. T.; VILLALOBOS, G.; SARAVACOS, G. D. Comparison of two methods of estimation of the effective moisture diffusivity from drying data. Journal of Food Science, v. 55, n. 1, p. 218-223, 1990.
- KNAFF, G.; SCHLUNDER, E. U. Diffusion coefficients of naphthalene and caffeine in supercritical carbon dioxide. Chemical Engineering and Processing, v. 21, p. 101-105, 1987a.
- KNAFF, G.; SCHLUNDER, E. U. Mass transfer for dissolving solids in supercritical carbon dioxide: resistance of the boundary layer. Chemical Engineering and Processing, v. 21, p. 151-162, 1987b.
- KUESTER, J. L.; MIZE, J. H. Optimization Techniques with Fortran. New York: McGraw-Hill Book Company, 1973. 500 p.
- LAI, C.; TAN, C. Measurement of molecular diffusion coefficients in supercritical carbon dioxide using a coated capillary column. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 34, p. 674-680, 1995.
- LEE, A. K.; BULLEY, N. R.; MEISEN, A. Modelling of supercritical carbon dioxide extraction of canola oilseed in fixed beds. Journal of The American Oil Chemists' Society, v. 63, n. 7, p. 921-925, 1986.
- LIONG, K. K.; WELLS, P. A.; FOSTER, N. R. Diffusion coefficients of long chain esters in supercritical carbon dioxide. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 30, n. 6, p. 1329-1335, 1991a.
- LIONG, K. K.; WELLS, P. A.; FOSTER, N. R. Diffusion in supercritical fluids. The Journal of Supercritical Fluids, v. 4, n. 2, p. 91-107, 1991b.
- LIONG, K. K.; WELLS, P. A.; FOSTER, N. R. Diffusion of fatty acid esters in supercritical carbon dioxide. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 31, n. 1, p. 390-399, 1992.
- LUNA, J. A.; CHAVEZ, M. S. Mathematical model for water diffusion during brining of hard and semi-hard cheese. Journal of Food Science, v. 57, n. 1, p. 55-58, 1992

- McLafferty, F. W.; Stauffer, D. B. The Wiley/NBS registry of mass spectral data. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1989.
- MOYLER, D. A. Spices recent advances. In: CHARALAMBUS, G. Spices, herbs and edible fungi. London: Elsevier Science B. V., 1994. p. 1-70.
- MUCHALAL, M.; CROUZET, J. Volatile components of clove essential oil (*Eugenia caryophyllus Spreng*): neutral fraction. Agricultural and Biological Chemistry, v. 49, n. 6, p. 1583-1589, 1985.
- MYERS, G. E. Analytical methods in conduction heat transfer. New York: Mc. Graw-Hill Book Company, 1971. 508 p.
- PEARSON, D. Laboratory techniques in food analysis. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1973. 315 p.
- PEKER, H.; SRINAVASAN, M. P.; SMITH, J. M.; McCOY, B. J. Caffeine extraction rates from coffee beans with supercritical carbon dioxide. American Institute of Chemical Engineers Journal, v. 38, n. 5, p. 761-770, 1992.
- PETENATE, A. J.; RAMOS, J. S. Análise de regressão com o SAS. Campinas: IMECC - UNICAMP, 1995. 119 p.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. The properties of gases and liquids. 4. ed. New York: Mc. Graw Hill Book Company, 1988. 741 p.
- REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. Journal of Supercritical Fluids. v. 10, n. 1, p. 1-37, 1997.
- REVERCHON, E. Mathematical modeling of supercritical extraction of sage oil. American Institute of Chemical Engineers Journal. v. 42, n. 6, p. 1765-1771, 1996.
- REVERCHON, E.; OSSÉO, L. S.; DONSI, G. Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices. Industrial and Engineering Chemistry Research. v. 32, n. 11, p. 2721-2726, 1993.

- RICHARD, H. M. J. Spices and condiments I. In: MAARSE, H. Volatile compounds in foods and beverages. New York: Marcel Dekker, Inc., 1991. p. 411-447.
- RODRIGUES, V. M. Efeitos da vazão do solvente na cinética de extração e na qualidade do óleo de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) obtidos com CO₂ liquefeito. Campinas, 1996. 101 p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- ROY, C. B.; GOTO, M.; HIROSE, T. Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: experiments and modeling. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 35, n. 2, p. 607-611, 1996.
- SANTANA, H. B. Desenvolvimento de uma metodologia para determinação da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado. Campinas, 1996. 119 p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- SCHWARTZBERG, H. G.; CHAO, R. Y. Solute diffusivities in leaching processes. Food Technology. v. 36, n. 2, p. 73-86, 1982.
- SCHWARTZBERG, H. G. Comunicação pessoal. 1992.
- SEKIGUSHI, I. Granulation. In: Linoya, K.; Gotoh, K.; Higashitani, K. Powder technology handbook. New York: Marcel Dekker, Inc., 1991. p. 575-593.
- SILVA, G. F. Extração de pigmentos de urucum com CO₂ supercrítico. Campinas, 1996. Exame de Qualificação de Doutorado em Engenharia de Alimentos - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂, modelling of extraction curves (Part I). Chemical Engineering Science, v. 49, n. 3, p. 409-414, 1994.
- SOVOVÁ, H.; KUCERA, J.; JEZ, J. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂, extraction of grape oil (Part II). Chemical Engineering Science, v. 49, n. 3, p. 415-420, 1994.

- SOVOVÁ, H.; PROCHÁZKA, J. Calculations of compressed carbon dioxide viscosities. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 32, n. 12, 1993.
- STENHAGEN, E.; ABRAHAMSSON, S.; McLAFFERTY, F. W. Registry of mass spectral data. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1974.
- SUN, C. K.; CHEN, S. H. Diffusion of benzene, toluene, naphthalene, and phenanthrene in supercritical dense 2,3-dimethylbutane. American Institute of Chemical Engineers Journal, v. 31, n. 11, p. 1904-1910, 1985.
- TAN, C.; LIANG, S.; LIU, D. Fluid solid mass transfer in a supercritical fluid extractor. The Chemical Engineering Journal, v. 38, p. 17-22, 1988.
- TEIXEIRA, M. B. Secagem de manta de lula (*Loligo brasiliensis*). Campinas, 1995. 81 p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- TURHAN, M.; KALETUNÇ, G. Modeling of salt diffusion in white cheese during long-term brining. Journal of Food Science, v. 57, n. 5, 1992.
- VERNIN, G.; VERNIN, E.; METZGER, J.; PUJOL, L.; PARKANYI, C. GC-MS analysis of clove essential oils. In: Spices, herbs and edible fungi. London: Elsevier Science B. V., 1994. p. 483-499.
- WELLS, T.; FOSTER, N. R.; CHAPLIN, R.P. Diffusion of phenylacetic acid and vanillin in supercritical carbon dioxide. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 31, n. 3, p. 927-934, 1992.
- WHITAKER, T.; BARRE, H. J.; HAMDY, M. Y. Theoretical and experimental studies of diffusion in spherical bodies with a variable diffusion coefficient. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, v. 12, n. 5, p. 668-672, 1969.

APÊNDICE A

Composição do óleo de cravo-da-índia obtido pela extração com CO₂.

Tabela A.1 Composição do óleo de cravo-da-índia obtido pela extração com CO₂ pressurizado a 10°C

componente	64,7 bar (e6510152)		69,7 bar (e701034)	
	fração mássica	fração molar	fração mássica	fração molar
Eugenol	50,34	0,5591	48,92	0,5451
β-cariofileno	19,85	0,1771	20,07	0,1797
α-humuleno	2,11	0,0188	2,52	0,0225
Acet. de Eugenila	27,71	0,2450	28,49	0,2557

Tabela A.2 Composição do óleo de cravo-da-índia obtido pela extração com CO₂ pressurizado a 12°C

componente	64,7 bar (e651252)		69,7 bar (e701218d)	
	fração mássica	fração molar	fração mássica	fração molar
Eugenol	58,90	0,6417	49,78	0,5535
β-cariofileno	19,90	0,1742	20,09	0,1795
α-humuleno	1,61	0,0141	2,25	0,0201
Acet. de Eugenila	19,59	0,1700	27,89	0,2469

Tabela A.3 Composição do óleo de cravo-da-índia obtido pela extração com CO₂ pressurizado a 14°C

componente	64,7 bar (e651422)		69,7 bar (e7014151)	
	fração mássica	fração molar	fração mássica	fração molar
Eugenol	60,35	0,6555	50,70	0,5627
β-cariofileno	18,97	0,1655	19,26	0,1717
α-humuleno	1,54	0,0134	2,11	0,0188
Acet. de Eugenila	19,15	0,1656	27,93	0,2468

Tabela A.4 Composição do óleo de cravo-da-índia obtido pela extração com CO₂ pressurizado a 16°C

componente	64,7 bar (e651617n)		69,7 bar (e7016293)	
	fração mássica	fração molar	fração mássica	fração molar
Eugenol	50,06	0,5563	48,50	0,5408
β-cariofileno	20,60	0,1839	22,00	0,1971
α-humuleno	2,36	0,0211	2,61	0,0234
Acet. de Eugenila	26,98	0,2387	26,88	0,2387

Tabela A.5 Composição do óleo de cravo-da-índia obtido pela extração com CO₂ pressurizado a 18°C

componente	64,7 bar (e6518241)		69,7 bar (e7018253)	
	fração mássica	fração molar	fração mássica	fração molar
Eugenol	58,91	0,6419	51,80	0,5734
β -cariofileno	20,10	0,1759	19,81	0,1762
α -humuleno	1,64	0,0143	2,13	0,0189
Acet. de Eugenila	19,35	0,1679	26,26	0,2314

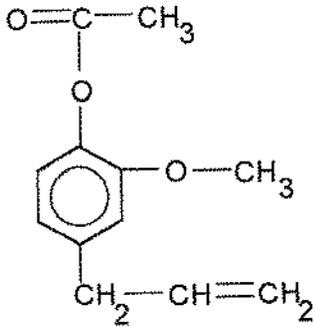
Tabela A.6 Composição do óleo de cravo-da-índia obtido pela extração com CO₂ pressurizado a 20°C

componente	64,7 bar (e652012d)		69,7 bar (e7020273)	
	fração mássica	fração molar	fração mássica	fração molar
Eugenol	53,80	0,5929	51,69	0,5723
β -cariofileno	18,99	0,1682	19,18	0,1707
α -humuleno	2,06	0,0183	2,19	0,0195
Acet. de Eugenila	25,14	0,2206	26,94	0,2375

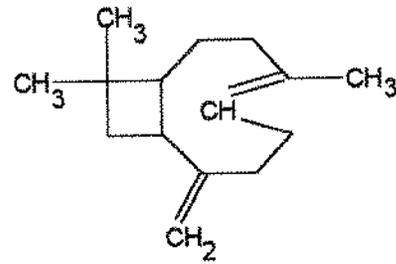
APÊNDICE B

Fórmulas estruturais dos compostos encontrados no óleo de cravo-da-índia.

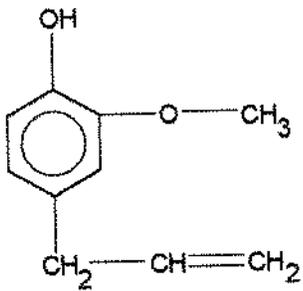
Acetato de eugenila



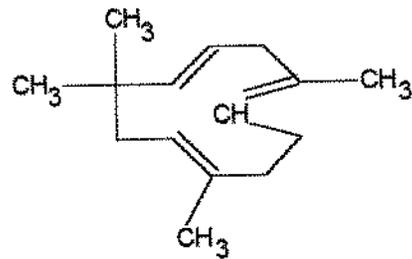
Beta-cariofileno



Eugenol



Humuleno



Fonte: RODRIGUES [1996]

APÊNDICE C

Cálculo do volume molar.

A estimativa do volume molar, no ponto normal de ebulição, para os principais componentes do óleo de cravo-da-índia, foi feita pelo método de contribuição de grupos de LeBAS [REID *et al.*, 1988].

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

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

* *Fonte:* RODRIGUES [1996]

APÊNDICE D

Estimativa da densidade do CO₂ pela equação de HUANG *et al.* [1985].

A equação de estado para o CO₂ é desenvolvida para temperaturas entre 216 e 423 K e pressões até 3.103 bar e é dada por:

$$\begin{aligned}
 Z = \frac{P}{\rho RT} = & 1 + b_2 \rho_r + b_3 \rho_r^2 + b_4 \rho_r^3 + b_5 \rho_r^4 + b_6 \rho_r^5 + b_7 \rho_r^2 \exp(-c_{21} \rho_r^2) + \\
 & b_8 \rho_r^4 \exp(-c_{21} \rho_r^2) + c_{22} \rho_r \exp(-c_{27} (\Delta T)^2) + c_{23} \frac{\Delta \rho}{\rho_r} \exp(-c_{25} (\Delta \rho)^2 - c_{27} (\Delta T)^2) + \\
 & c_{24} \frac{\Delta \rho}{\rho_r} \exp(-c_{26} (\Delta \rho)^2 - c_{27} (\Delta T)^2)
 \end{aligned}
 \tag{d.1}$$

Onde:

T_r e ρ_r são a temperatura e densidade reduzida do sistema

$$\Delta T = 1 - T_r
 \tag{d.2}$$

$$\Delta \rho = 1 - \rho_r
 \tag{d.3}$$

Os parâmetros b_1, b_2, \dots, b_8 são função da temperatura e dados por:

$$b_2 = \left(c_1 + \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^2} + \frac{c_4}{T_r^3} + \frac{c_5}{T_r^4} + \frac{c_6}{T_r^5} \right)
 \tag{d.4}$$

$$b_3 = \left(c_7 + \frac{c_8}{T_r} + \frac{c_9}{T_r^2} \right) \quad (d.5)$$

$$b_4 = \left(c_{10} + \frac{c_{11}}{T_r} \right) \quad (d.6)$$

$$b_5 = \left(c_{12} + \frac{c_{13}}{T_r} \right) \quad (d.7)$$

$$b_6 = \left(\frac{c_{14}}{T_r} \right) \quad (d.8)$$

$$b_7 = \left(\frac{c_{15}}{T_r^3} + \frac{c_{16}}{T_r^4} + \frac{c_{17}}{T_r^5} \right) \quad (d.9)$$

$$b_8 = \left(\frac{c_{18}}{T_r^3} + \frac{c_{19}}{T_r^4} + \frac{c_{20}}{T_r^5} \right) \quad (d.10)$$

Os valores c_i encontram-se na Tabela D.1.

Tabela D.1 Constantes c_i a serem usadas nas equações d.1 a d.10

i	c_i	i	c_i	i	c_i
1	0,376194	10	0,216124	19	-3,04711
2	0,118836	11	-0,583148	20	2,32316
3	-3,04379	12	0,0119747	21	1,07379
4	2,27453	13	0,0537278	22	-0,599724.10 ⁻⁴
5	-1,23863	14	0,0265216	23	-0,885339.10 ⁻⁴
6	0,250442	15	-2,79498	24	0,316418.10 ⁻⁴
7	-0,115350	16	5,62393	25	10
8	0,675104	17	-2,93831	26	50
9	0,198861	18	0,988759	27	80.000

Para obter os valores de densidade do CO₂ neste modelo, utilizou-se o programa desenvolvido por SILVA [1996].

Tabela D.2 Valores preditos para a densidade do CO₂

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	ρ (Kg/m ³)
	$\pm 0,5$	± 6
10	64,7	890
10	69,7	895
12	64,7	875
12	69,7	881
14	64,7	859
14	69,7	866
16	64,7	841
16	69,7	849
18	64,7	822
18	69,7	831
20	64,7	800
20	69,7	812

APÊNDICE E

Estimativa da viscosidade do CO₂ pela equação de ALTUNIN e SAKHABETDINOV.

ALTUNIN e SAKHABETDINOV [1972], citados por SOVOVÁ e PROCHÁZKA [1993], propuseram uma equação empírica para a estimativa da viscosidade do CO₂ a temperaturas entre 220 a 1300 K e pressões de até 1200 bar:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\sum_{i=1}^4 \sum_{j=0}^1 \frac{a_{i,j} \rho_r^i}{T_r^j}\right) \quad (\text{e.1})$$

Onde:

$$\begin{aligned} a_{10} &= 0,248566120 & ; & \quad a_{11} = 0,004894942 \\ a_{20} &= -0,373300660 & ; & \quad a_{21} = 1,22753488 \\ a_{30} &= 0,363854523 & ; & \quad a_{31} = -0,774229021 \\ a_{40} &= -0,0639070755 & ; & \quad a_{41} = 0,142507049 \end{aligned}$$

e μ_0 é a viscosidade do CO₂ a baixas pressões e dada pela equação:

$$\mu_0 = T_r^{0,5} \left(27,2246461 - \frac{16,6346068}{T_r} + \frac{4,66920556}{T_r^2} \right) \quad (\text{e.2})$$

Tabela E.1 Valores preditos para a viscosidade do CO₂

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	μ (Pa.s)
	$\pm 0,5$	$\pm 0,07.10^5$
10	64,7	9,05
10	69,7	9,18
12	64,7	8,70
12	69,7	8,84
14	64,7	8,35
14	69,7	8,49
16	64,7	7,98
16	69,7	8,14
18	64,7	7,60
18	69,7	7,78
20	64,7	7,20
20	69,7	7,40

APÊNDICE F

Valores preditos de difusividade binária e pseudobinária estimados pela equação de WILKE e CHANG.

Tabela F.1 Valores preditos para a difusividade binária dos principais componentes do óleo de cravo-da-índia em CO₂

Temp. (°C)	P (bar) ± 0,5	Eugenol	β-cariofileno	α-humuleno	Acetato de Eugenila
		D _{AB} (m ² /s) ± 0,002.10 ⁸			
10	64,7	0,654	0,498	0,490	0,570
10	69,7	0,644	0,491	0,483	0,562
12	64,7	0,685	0,522	0,513	0,597
12	69,7	0,674	0,514	0,505	0,587
14	64,7	0,719	0,548	0,539	0,626
14	69,7	0,706	0,538	0,529	0,616
16	64,7	0,757	0,577	0,567	0,660
16	69,7	0,742	0,565	0,556	0,647
18	64,7	0,800	0,610	0,600	0,697
18	69,7	0,782	0,596	0,586	0,681
20	64,7	0,851	0,648	0,638	0,741
20	69,7	0,827	0,630	0,620	0,721

Tabela F.2 Valores preditos para a difusividade pseudobinária do óleo essencial de cravoda-índia em CO₂

Temperatura (°C)	Pressão (bar) ± 0,5	D _{AB} (m ² /s) ± 0,002.10 ⁸
10	64,7	0,593
10	69,7	0,583
12	64,7	0,629
12	69,7	0,611
14	64,7	0,662
14	69,7	0,642
16	64,7	0,685
16	69,7	0,669
18	64,7	0,735
18	69,7	0,711
20	64,7	0,776
20	69,7	0,752

APÊNDICE G

Método Implícito de diferenças finitas

A discretização da equação (4.16) foi realizada por aproximação das derivadas de primeira e segunda ordem:

$$\frac{\partial \psi}{\partial Fo} = \frac{\psi_i^{t+1} - \psi_i^t}{\Delta Fo} \quad (g.1)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial Z^2} = \frac{\psi_{i-1}^{t+1} - 2\psi_i^{t+1} + \psi_{i+1}^{t+1}}{\Delta Z^2} \quad (g.2)$$

Substituindo-se as equações (g.1) e (g.2) na equação (4.16), tem-se:

$$\frac{\psi_i^{t+1} - \psi_i^t}{\Delta Fo} = \frac{\psi_{i-1}^{t+1} - 2\psi_i^{t+1} + \psi_{i+1}^{t+1}}{\Delta Z^2} \quad (g.3)$$

Ordenando-se termos comuns:

$$\psi_i^{t+1} \left[1 + 2 \frac{\Delta Fo}{\Delta Z^2} \right] = \frac{\Delta Fo}{\Delta Z^2} [\psi_{i-1}^{t+1} + \psi_{i+1}^{t+1}] + \psi_i^t \quad (g.4)$$

Chegando-se à equação de pontos interiores:

$$\psi_i^{t+1} = \frac{\frac{\Delta F_o}{\Delta Z^2} [\psi_{i-1}^{t+1} + \psi_{i+1}^{t+1}] + \psi_i^t}{\left[1 + 2 \frac{\Delta F_o}{\Delta Z^2} \right]} \quad (g.5)$$

Onde:

$$i = 1, 2, \dots, N-1$$

As condições inicial e de contorno são:

$$\text{C.I.:} \quad \psi_1^t = 1 \quad (g.6)$$

$$\text{C.C. (1):} \quad \psi_N^{t+1} = \frac{X_s - Y_1 / k(\bar{x})}{X_o - Y_1 / k(\bar{x})} \quad (g.7)$$

$$\text{C.C. (2)} \quad \psi_o^{t+1} = \frac{2 \frac{\Delta F_o}{\Delta Z^2} \psi_1^{t+1} + \psi_o^t}{1 + 2 \frac{\Delta F_o}{\Delta Z^2}} \quad (g.8)$$

Para a solução do sistema de equações simultâneas, utilizou-se o método de sobrerelaxação.

$$\psi = \frac{\sum_{i=1}^n \psi_i \Delta Z}{Z} \quad (g.9)$$

APÊNDICE H

Solução da equação de transferência de massa, em estado não-estacionário, pelo método de diferenças finitas.

A equação diferencial (4.27), com as condições inicial e de contorno, foram resolvidas pelo método explícito de diferenças finitas.

H.1 Método Explícito:

A discretização da equação de difusão pode ser realizada, fazendo-se uma aproximação das derivadas da primeira e segunda ordem [CRANK, 1975]:

$$\frac{\partial S}{\partial Fo^+} = \frac{S_i^{t+1} - S_i^t}{\Delta Fo} \quad (h.1)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial Z^2} = \frac{S_{i+1}^t - 2S_i^t + S_{i-1}^t}{(\Delta Z)^2} \quad (h.2)$$

Combinando as equações (h.1) e (h.2) na equação (4.27), tem-se:

$$\frac{S_i^{t+1} - S_i^t}{\Delta Fo^+} = D \left[\frac{S_{i+1}^t - 2S_i^t + S_{i-1}^t}{(\Delta Z)^2} \right] \quad (h.3)$$

Chegando-se na equação de pontos interiores:

$$S_i^{t+1} = S_i^t + D \frac{\Delta F_o^+}{(\Delta Z)^2} [S_{i+1}^t - 2S_i^t + S_{i-1}^t] \quad (\text{h.4})$$

Onde:

$$i = 1, 2, \dots, N - 1 \quad t = \text{tempo}$$

Sendo que D é descrito pelas mesmas funções exponencial e potencial. Então para a função exponencial:

$$D = \exp k_2 - k_2 S_i^t \quad (\text{h.5})$$

Para a função potencial:

$$D = \left[(1 + k_o)^{k_1+1} - S_i^t k_o (k_1 + 1) \right]^{k_1 / (k_1+1)} \quad (\text{h.6})$$

As condições inicial e de contorno expressas, em forma de diferenças finitas, para os modelos exponencial e potencial, são, respectivamente:

$$\text{C.I.:} \quad S_i^t = -\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2} \exp k_2 \quad (\text{h.7})$$

$$S_i^t = \frac{1}{k_o (k_1 + 1)} \left[(1 + k_o)^{k_1+1} - 1 \right] \quad (\text{h.8})$$

$$\text{C.C. (1): } S_N^{t+1} = \frac{1}{k_2} \exp k_2 - \frac{1}{k_2} \left[\exp \left(k_2 \left(1 - \psi \left(Fo^+, 1 \right) \right) \right) \right] \quad (\text{h.9})$$

$$S_N^{t+1} = \frac{1}{k_o (k_1 + 1)} \left[(1 + k_o)^{k_1 + 1} - \left(1 + k_o \left(1 - \psi \left(Fo^+, 1 \right) \right) \right)^{k_1 + 1} \right] \quad (\text{h.10})$$

C.C. (2): Para esta condição de contorno, a equação, em diferenças finitas, para os dois modelos, é:

$$\frac{S_1^t - S_{-1}^t}{2\Delta Z} = 0 \quad (\text{h.11})$$

Onde S_{-1}^t é definido por TEIXEIRA [1995], como valor fictício.

A partir da equação de pontos interiores (h.4), tem-se que para a condição de contorno em estudo:

$$S_o^{t+1} = S_o^t + \frac{DAFo^+}{(\Delta Z)^2} \left[S_1^t - 2S_o^t + S_1^t - 2\Delta Z \frac{\partial S}{\partial Z} \Big|_{(x_o^+, 0)} \right] \quad (\text{h.12})$$

Como resultado da discretização, o sistema de equações simultâneas geradas é resolvido mediante um esquema de multiplicação direta de matrizes.

Determinados os valores S_i , os valores de concentração, em cada posição, podem ser obtidos por:

Modelo exponencial:

$$\psi_i = 1 - \frac{1}{k_2} \ln \left[-k_2 \left(S - \frac{1}{k_2} \exp k_2 \right) \right] \quad (\text{h.13})$$

Modelo potencial:

$$\psi_i = 1 - \frac{\left[(1 + k_o)^{k_i+1} - S k_o (k_i + 1) \right]^{1/(k_i+1)} - 1}{k_o} \quad (\text{h.14})$$

A concentração média, em cada segmento, é determinada por:

$$\psi = \frac{\sum_{i=1}^n \psi_i \Delta Z}{Z} \quad (\text{h.15})$$

APÊNDICE I

Método de otimização para a estimativa dos parâmetros.

Para a estimativa dos parâmetros X_s , k_1 e D_o , empregou-se o método de otimização Simplex modificado de NELDER e MEAD. Esse método utiliza uma figura geométrica regular (denominada Simplex), que contém $M+1$ vértices. Ele acelera o simplex, usando pontos de reflexão, expansão e contração até localizar o mínimo. Nesse método são assumidos valores iniciais e não precisa-se de derivadas [KUESTER e MIZE, 1973].

O procedimento é descrito por KUESTER e MIZE [1973] e consiste em:

1. Selecionar um ponto inicial, \underline{x}_1 .

Se for o caso de otimizar três parâmetros: $X_{s(1)}$; $k_{1(1)}$; $D_{o(1)}$

2. Um simplex inicial é construído a partir do ponto inicial mais os pontos definidos por:

$$\underline{x}_\kappa = \underline{x}_1 + \underline{\xi}_\kappa \quad (i.1)$$

$$\kappa = 2, 3, \dots, M+1$$

Onde $\underline{\xi}_\kappa$ é determinado a partir da tabela I.1.

Sendo:

M = número total de variáveis.

d = comprimento do lado do simplex.

$$p = \frac{d}{M\sqrt{2}} (\sqrt{M+1} + M - 1) \quad (i.2)$$

$$q = \frac{d}{M\sqrt{2}}(\sqrt{M+1} - 1) \quad (1.3)$$

Tabela 1.1 Valores de ξ_{κ}

κ	$\xi_{1,\kappa}$	$\xi_{2,\kappa}$...	$\xi_{M-1,\kappa}$	$\xi_{M,\kappa}$
2	p	q	...	q	q
3	q	p	...	p	q
.
.
.
M	q	q	...	p	q
M+1	q	q	...	q	p

no caso do presente trabalho:

$$\begin{aligned}
 x_{s(2)} &= x_{s(1)} + p ; k_{1(2)} = k_{1(1)} + q ; D_{o(2)} = D_{o(1)} + q \\
 x_{s(3)} &= x_{s(1)} + q ; k_{1(3)} = k_{1(1)} + p ; D_{o(3)} = D_{o(1)} + q \\
 x_{s(4)} &= x_{s(1)} + q ; k_{1(4)} = k_{1(1)} + q ; D_{o(4)} = D_{o(1)} + p
 \end{aligned} \quad (1.4)$$

3. Assim que o simplex é formado, a função objetivo é avaliada em cada ponto. O pior ponto (maior valor da função objetivo) é substituído por um novo ponto, o qual é formado a partir de uma das três operações: reflexão, contração e expansão.

O ponto refletido é localizado:

$$\tau_{j,\kappa}(\text{refletido}) = \bar{\tau}_{j,c} + \alpha(\bar{\tau}_{i,c} - \tau_{i,j}(\text{pior})) \quad (i.5)$$

$$j = 1, 2, \dots, M$$

Sendo α uma constante positiva,

$\bar{\tau}_{j,c}$ são as coordenadas centrais de todos os pontos, excluindo o pior ponto, e são calculadas por:

$$\bar{\tau}_{j,c} = \frac{1}{\kappa - 1} \left[\sum_{j=1}^{\kappa} \tau_{j,\kappa} - \tau_{j,\kappa}(\text{pior}) \right] \quad (i.6)$$

onde:

$$j = 1, 2, \dots, M$$

$$\kappa = M+1$$

A função objetivo é dada por:

$$F.O. = \sum \left[\frac{\Psi_{\text{pred}} - \Psi_{\text{exp}}}{\Psi_{\text{exp}}} \right]^2 \quad (i.7)$$

4. Se o ponto refletido tem o pior valor da função objetivo de todos os pontos, um ponto contraído é localizado como segue:

$$\tau_{j,\kappa(\text{contraído})} = \bar{\tau}_{j,c} - \beta(\bar{\tau}_{j,c} - \tau_{j,\kappa(\text{pior})}) \quad (i.8)$$

$$j = 1, 2, \dots, M$$

Onde β tem valores entre 0 e 1.

Se o ponto refletido é melhor que o pior ponto, mas não é o melhor ponto, um ponto contraído é calculado a partir do ponto refletido como:

$$\tau_{j,\kappa(\text{contraído})} = \bar{\tau}_{j,c} - \beta(\bar{\tau}_{j,c} - \tau_{j,\kappa(\text{refletido})}) \quad (i.9)$$

$$j = 1, 2, \dots, M$$

Sendo agora a função objetivo avaliada no ponto contraído. Se uma melhora sobre os pontos é atingida, o processo é reiniciado; se não é atingida uma melhora, os pontos são movidos em metade na direção do melhor ponto:

$$\tau_{j,\kappa(\text{novo})} = \frac{[\tau_{j,\kappa(\text{melhor})} + \tau_{j,\kappa(\text{velho})}]}{2} \quad (i.10)$$

$$j = 1, 2, \dots, M$$

Logo o processo é reiniciado.

5. Se o ponto refletido (calculado no passo 3) for o melhor ponto, um ponto de expansão é calculado como segue:

$$\tau_{j,\kappa}(\text{expansão}) = \bar{\tau}_{j,c} + \gamma \left(\tau_{j,\kappa}(\text{refletido}) - \bar{\tau}_{j,c} \right) \quad (i.11)$$

$$j = 1, 2, \dots, M$$

Onde γ é uma constante positiva.

Se com o ponto expandido obtém-se uma melhora em relação ao ponto refletido, o ponto refletido é substituído pelo ponto de expansão, e o processo é reiniciado. Se o ponto expandido não é melhor do que o ponto refletido, o ponto refletido é retido e o processo, reiniciado.

6. O procedimento termina quando o critério de convergência é atingido ou quando o número de iterações foi excedido.

APÊNDICE J

Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos.

Tabela J.1 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 64,7 bar e 10°C (e6510152)

comprimento do cilindro (cm)	Ψ_{exp} $\pm 0,03$	meio	difusividade	modelo	modelo
		semi-infinito	independente da concentração	exponencial	potencial
		Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}
6,9	0,94				
6,8	0,94	1,00	0,94	0,91	0,94
6,8	0,92	1,00	0,93	0,90	0,92
6,8	0,86	1,00	0,90	0,87	0,90
6,9	0,84	1,00	0,87	0,83	0,86
6,9	0,78	1,00	0,82	0,78	0,80
6,7	0,75	0,99	0,75	0,72	0,74
6,8	0,71	0,70	0,68	0,65	0,67
	$\bar{\%e}_r$	16,26	3,14	3,05	2,58

Tabela J.2 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 69,7 bar e 10°C (e701034)

comprimento do cilindro	meio		difusividade	modelo	modelo
	Ψ_{exp}	semi-infinito	independente da concentração	exponencial	potencial
(cm)	Ψ_{exp} $\pm 0,03$	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}
6,8	0,94				
6,8	0,94	1,00	0,93	0,91	0,94
6,9	0,91	1,00	0,92	0,90	0,92
6,8	0,91	1,00	0,90	0,87	0,90
6,9	0,80	1,00	0,86	0,83	0,86
6,8	0,78	1,00	0,81	0,78	0,80
6,8	0,70	0,99	0,74	0,72	0,74
6,7	0,69	0,67	0,66	0,65	0,67
	$\%e_r$	17,63	3,20	2,75	2,71

Tabela J.3 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 64,7 bar e 12°C (e651252)

comprimento do cilindro (cm)	Ψ_{exp} $\pm 0,03$	meio	difusividade	modelo	modelo
		semi-infinito	independente da concentração	exponencial	potencial
		Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}
6,8	0,92				
6,9	0,92	1,00	0,94	0,91	0,94
6,9	0,89	1,00	0,92	0,90	0,93
6,9	0,88	1,00	0,90	0,87	0,90
6,8	0,82	1,00	0,86	0,83	0,86
7,0	0,75	1,00	0,81	0,78	0,80
6,8	0,72	0,99	0,74	0,72	0,74
6,7	0,68	0,67	0,66	0,65	0,67
	$\bar{\%e_r}$	18,70	3,98	1,83	3,39

Tabela J.4 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 69,7 bar e 12°C (e701218d)

comprimento do cilindro	meio		difusividade	modelo	modelo
	Ψ_{exp}	semi-infinito	independente da concentração	exponencial	potencial
(cm)	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}
	$\pm 0,03$				
6,3	1,00				
6,4	0,95	1,00	0,94	0,96	0,94
6,3	0,92	1,00	0,92	0,94	0,92
6,2	0,89	1,00	0,89	0,90	0,88
6,3	0,84	1,00	0,84	0,85	0,82
6,2	0,77	0,99	0,77	0,77	0,76
6,3	0,68	0,66	0,69	0,68	0,68
	$\%e_r$	12,67	0,68	0,81	1,22

Tabela J.5 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 64,7 bar e 14°C (e651422)

comprimento do cilindro	meio semi-infinito		difusividade independente da concentração	modelo exponencial	modelo potencial
	(cm)	Ψ_{exp} $\pm 0,03$	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}
6,8	0,89				
7,0	0,89	1,00	0,90	0,87	0,89
6,8	0,85	1,00	0,88	0,85	0,86
6,9	0,81	1,00	0,84	0,82	0,82
6,7	0,77	1,00	0,79	0,77	0,77
7,2	0,71	0,99	0,72	0,72	0,70
6,8	0,67	0,65	0,62	0,65	0,62
	$\bar{\%e_r}$	21,28	3,23	1,64	2,46

Tabela J.6 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 69,7 bar e 14°C (e7014151)

comprimento do cilindro	meio		difusividade	modelo	modelo
	Ψ_{exp}	semi-infinito	independente da concentração	exponencial	potencial
(cm)	Ψ_{exp} $\pm 0,03$	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}
6,6	0,91				
6,3	0,91	1,00	0,91	0,88	0,91
6,4	0,89	1,00	0,90	0,87	0,90
6,3	0,83	1,00	0,87	0,84	0,87
6,4	0,79	1,00	0,83	0,80	0,82
6,5	0,73	1,00	0,77	0,75	0,76
6,3	0,67	0,99	0,68	0,68	0,69
6,7	0,63	0,63	0,59	0,61	0,61
	$\bar{\%e_r}$	21,89	3,23	2,02	2,52

Tabela J.7 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 64,7 bar e 16°C (e651617n)

comprimento do cilindro		meio semi-infinito	difusividade independente da concentração	modelo exponencial	modelo potencial
(cm)	Ψ_{exp} $\pm 0,03$	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}
6,2	0,94				
6,4	0,94	1,00	0,92	0,95	0,92
6,4	0,89	1,00	0,90	0,93	0,89
6,2	0,84	1,00	0,86	0,89	0,85
6,2	0,80	0,99	0,81	0,84	0,79
6,3	0,74	0,98	0,73	0,75	0,71
6,4	0,65	0,60	0,64	0,64	0,63
	$\bar{\%e}_r$	17,55	1,63	3,43	1,93

Tabela J.8 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 69,7 bar e 16°C (e7016293)

comprimento do cilindro	meio semi-infinito		difusividade independente da concentração		modelo exponencial	modelo potencial
	(cm)	Ψ_{exp} $\pm 0,03$	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}
6,9	1,00					
6,9	0,97	1,00		0,94	0,98	0,97
6,9	0,96	1,00		0,93	0,97	0,96
7,0	0,91	1,00		0,90	0,95	0,93
6,9	0,85	1,00		0,86	0,92	0,88
6,9	0,80	0,99		0,80	0,86	0,81
7,0	0,73	0,99		0,73	0,76	0,73
6,9	0,66	0,63		0,66	0,65	0,63
	$\bar{\%e}_r$	14,25		1,50	4,16	1,95

Tabela J.9 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 64,7 bar e 18°C (e6518241)

comprimento do cilindro		meio semi-infinito	difusividade independente da concentração	modelo exponencial	modelo potencial
(cm)	Ψ_{exp} $\pm 0,03$	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}
6,5	1,00				
6,5	0,95	1,00	0,92	0,96	0,96
6,4	0,94	1,00	0,90	0,94	0,94
6,5	0,93	1,00	0,86	0,91	0,90
6,5	0,85	1,00	0,80	0,85	0,83
6,6	0,77	0,99	0,72	0,75	0,74
6,5	0,61	0,61	0,63	0,64	0,63
	$\bar{\%e}_r$	10,87	5,13	2,00	2,69

Tabela J.10 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 69,7 bar e 18°C (e7018253)

comprimento do cilindro	meio		difusividade		modelo	modelo
	Ψ_{exp}	semi-infinito	independente da concentração	Ψ_{pred}	exponencial	potencial
(cm)	Ψ_{exp}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}
	$\pm 0,03$					
6,9	1,00					
6,9	0,97	1,00		0,94	0,97	0,95
6,9	0,92	1,00		0,92	0,95	0,93
6,8	0,87	1,00		0,88	0,92	0,89
7,0	0,78	0,99		0,83	0,86	0,82
6,9	0,70	0,99		0,75	0,77	0,74
6,9	0,66	0,61		0,64	0,64	0,63
	$\bar{\%e}_r$	16,97		3,51	4,97	3,11

Tabela J.11 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 64,7 bar e 20°C (e652012d)

comprimento do cilindro	meio		difusividade		modelo	
	semi-infinito	independente da concentração	exponencial	potencial		
(cm)	Ψ_{exp} $\pm 0,03$	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}
6,3	1,00					
6,2	0,95	1,00	0,92	0,95	0,92	
6,3	0,92	1,00	0,90	0,94	0,90	
6,4	0,88	1,00	0,86	0,90	0,85	
6,2	0,76	1,00	0,81	0,84	0,79	
6,4	0,72	0,99	0,73	0,75	0,71	
6,3	0,62	0,62	0,63	0,63	0,62	
	$\bar{\%e_r}$	16,36	2,20	3,24	2,22	

Tabela J.12 Valores de comprimento do cilindro e de concentração, expressos em forma adimensional, experimentais e preditos a 69,7 bar e 20°C (e7020273)

comprimento do cilindro	meio		difusividade		modelo	modelo
	semi-infinito		independente da concentração		exponencial	potencial
(cm)	Ψ_{exp} $\pm 0,03$	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}	Ψ_{pred}
6,8	1,00					
6,8	0,98	1,00		0,96	0,98	0,97
6,9	0,97	1,00		0,95	0,97	0,95
6,9	0,93	1,00		0,93	0,95	0,92
6,8	0,88	1,00		0,88	0,91	0,87
6,8	0,79	0,99		0,82	0,85	0,81
6,9	0,74	0,97		0,74	0,76	0,72
6,7	0,61	0,52		0,63	0,64	0,62
	$\bar{\%e}_r$	14,00		1,93	3,13	1,60

APÊNDICE K

Análise de resíduos.

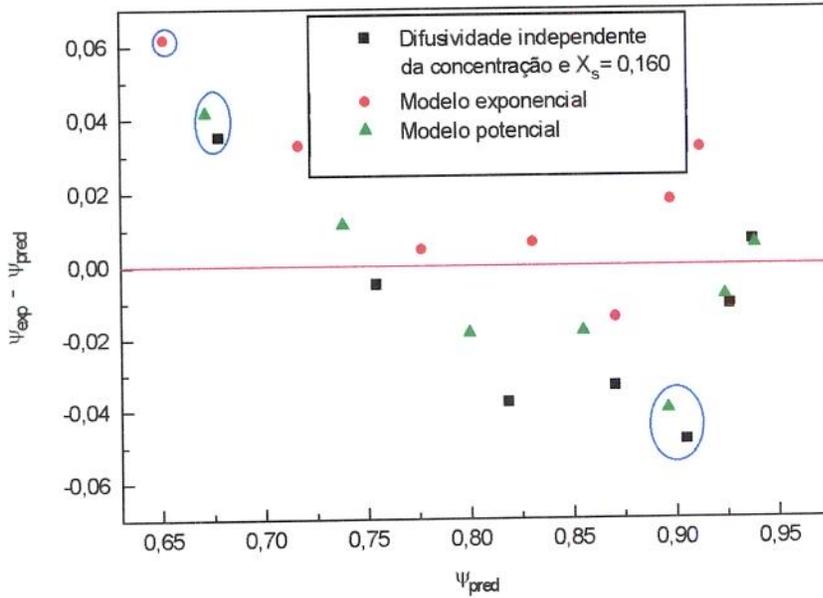


Figura K.1 Análise de resíduos a 64,7 bar e 10°C

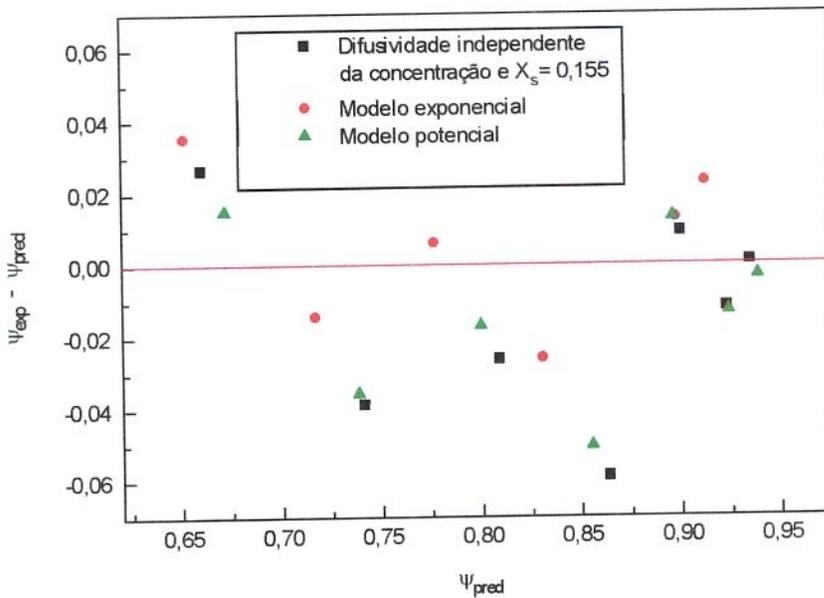


Figura K.2 Análise de resíduos a 69,7 bar e 10°C

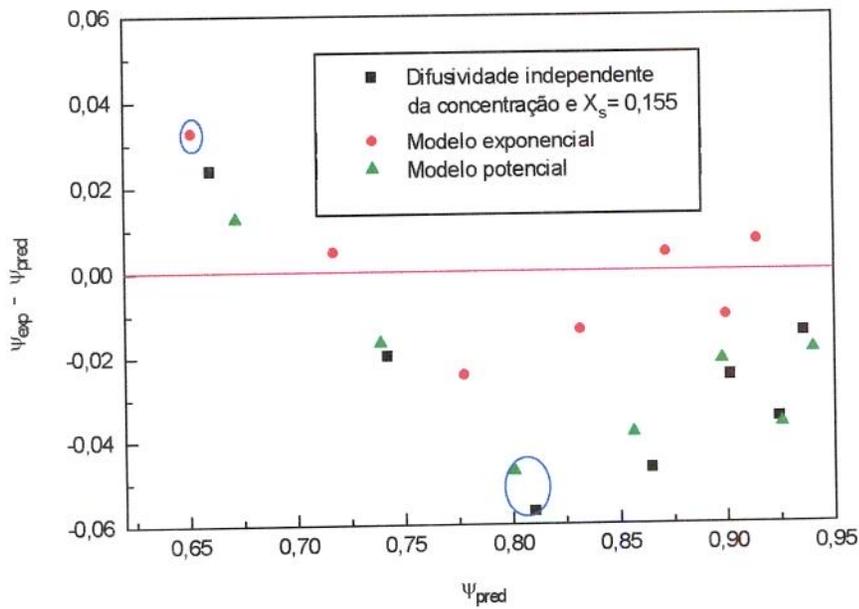


Figura K.3 Análise de resíduos a 64,7 bar e 12°C

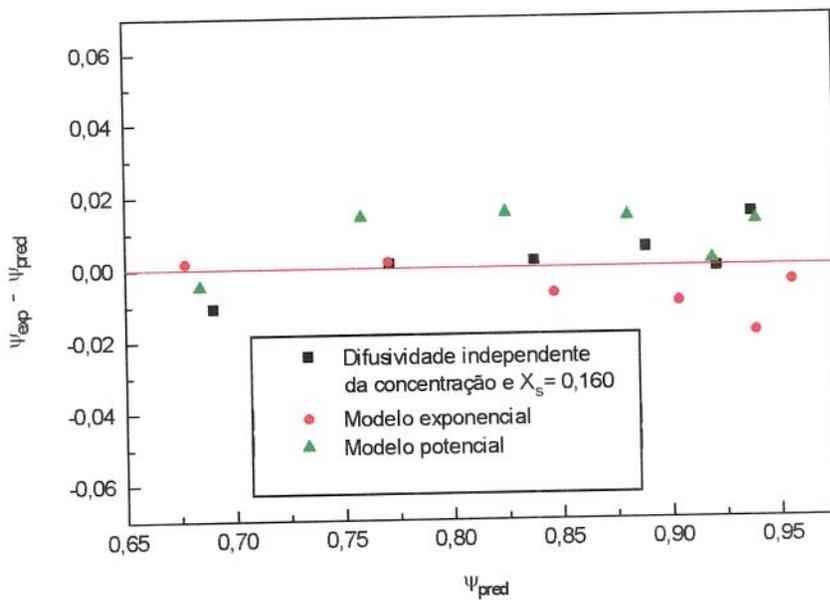


Figura K.4 Análise de resíduos a 69,7 bar e 12°C

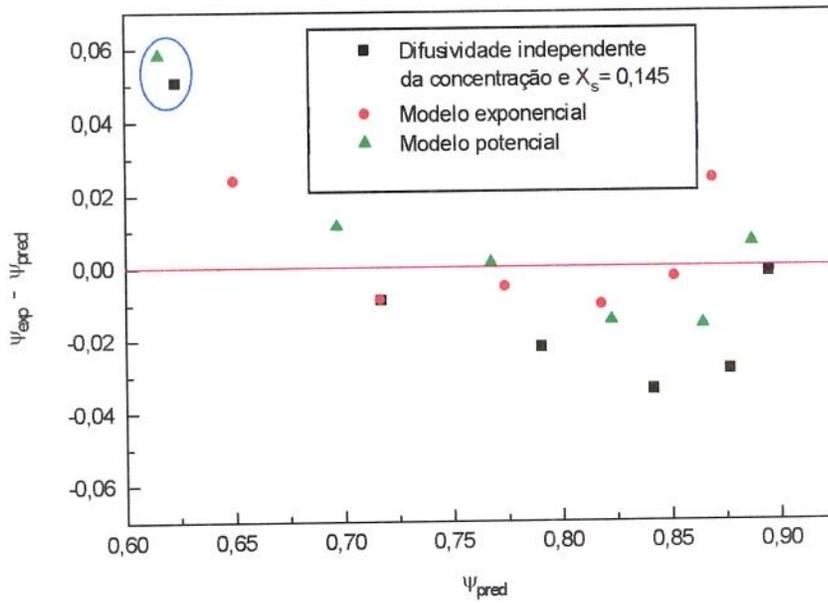


Figura K.5 Análise de resíduos a 64,7 bar e 14°C

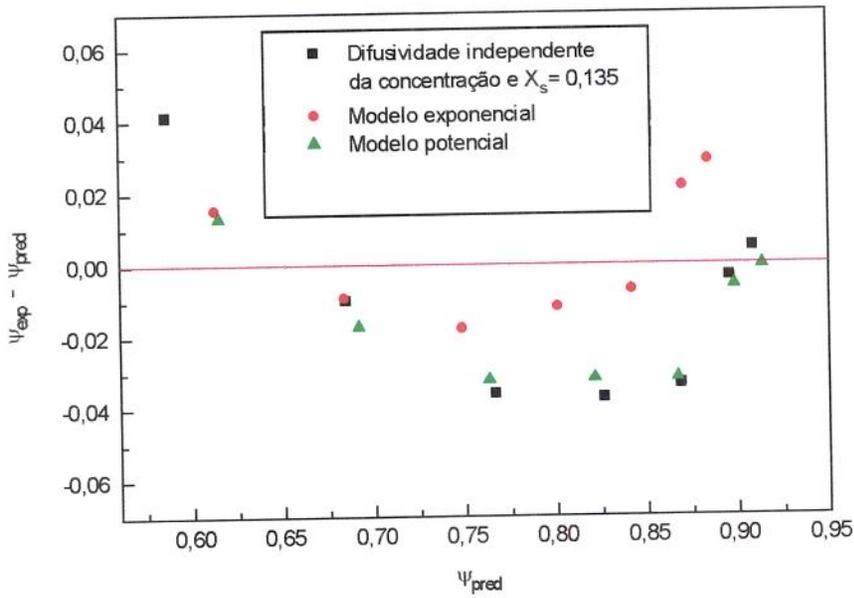


Figura K.6 Análise de resíduos a 69,7 bar e 14°C

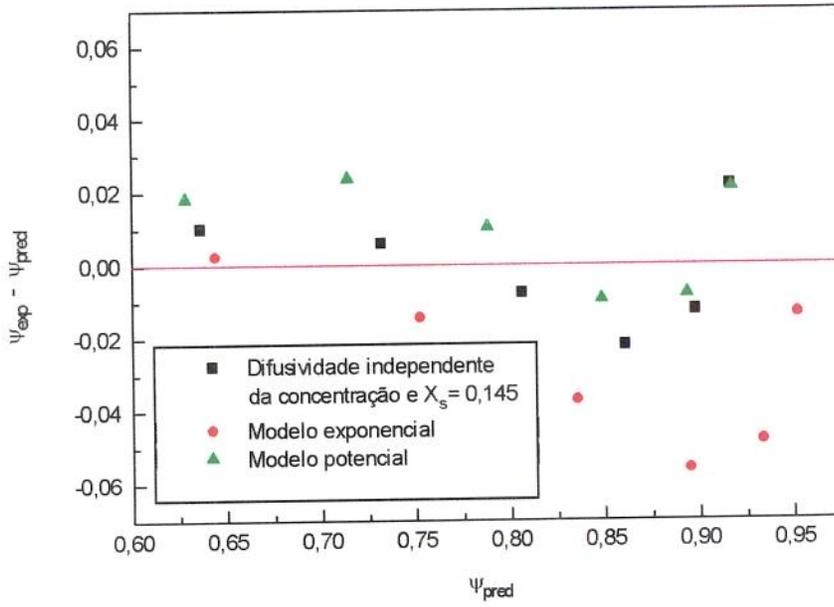


Figura K.7 Análise de resíduos a 64,7 bar e 16°C

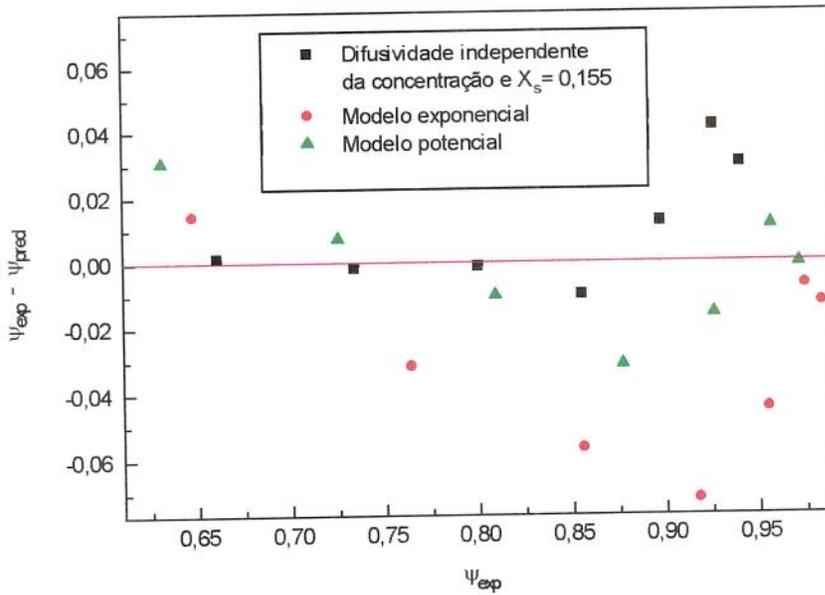


Figura K.8 Análise de resíduos a 69,7 bar e 16°C

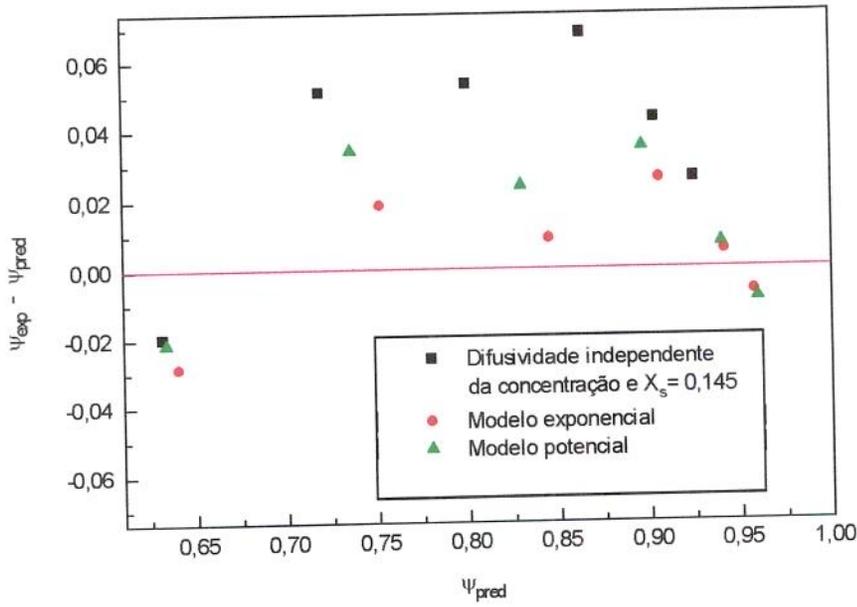


Figura K.9 Análise de resíduos a 64,7 bar e 18°C

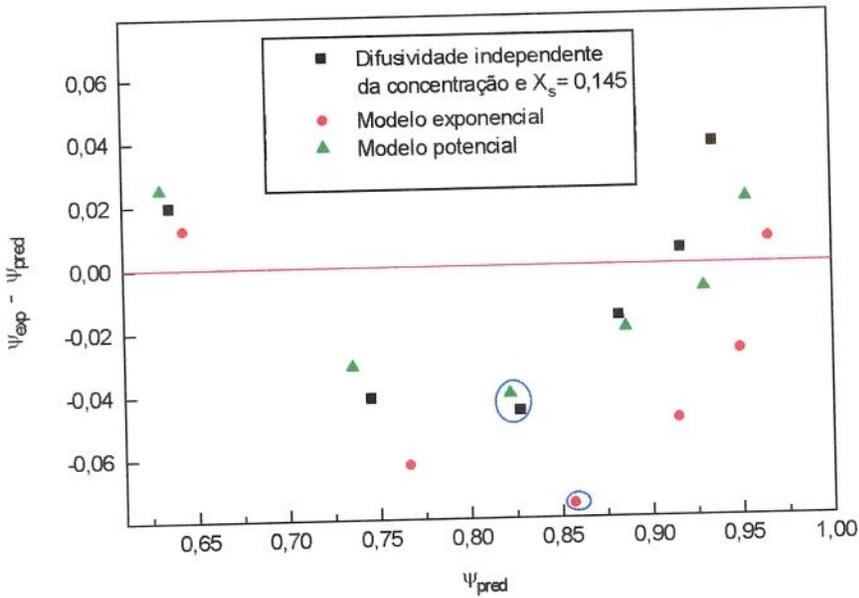


Figura K.10 Análise de resíduos a 69,7 bar e 18°C

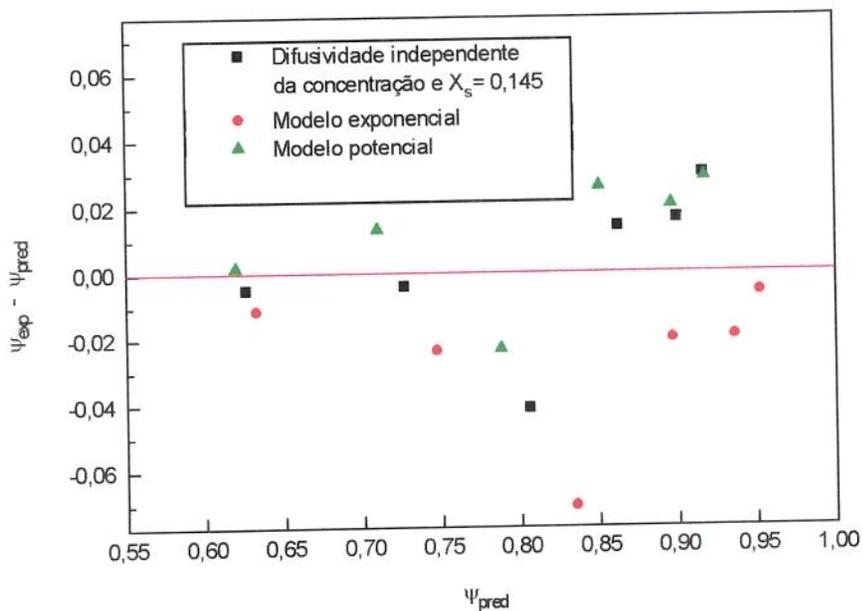


Figura K.11 Análise de resíduos a 64,7 bar e 20°C

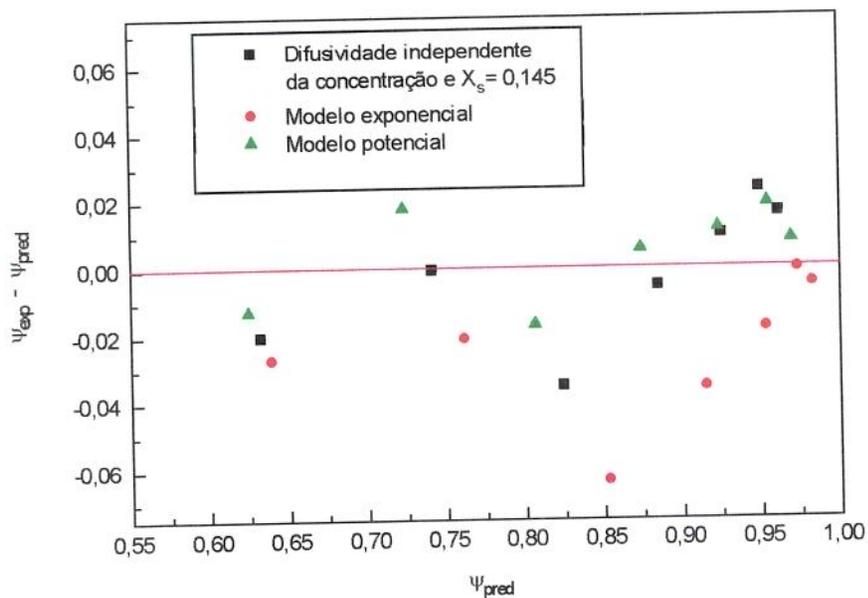


Figura K.12 Análise de resíduos a 69,7 bar e 20°C

APÊNDICE L

Determinação do coeficiente de difusão efetivo pela equação de transferência de massa, em um meio semi-infinito.

A metodologia que deve ser empregada para a determinação da difusividade, a partir da mencionada equação, foi recomendada por SCHWARTZBERG [1992], que consiste em:

- Graficar a concentração em função da distância (z), para os primeiros pontos (em torno da superfície), devendo ser praticamente linear. Dessa forma, o intercepto, no eixo de concentração, é igual a $Y_1 / k(\bar{X})$.
- O valor encontrado em $Y_1 / k(\bar{X})$ terá um erro menor a 1% quando:

$$\left(X - Y_1 / k(\bar{X}) \right) / \left(X_o - Y_1 / k(\bar{X}) \right) < 0,175 \quad (1.1)$$

Mas se $\left(X - Y_1 / k(\bar{X}) \right) / \left(X_o - Y_1 / k(\bar{X}) \right) > 0,175$ para os primeiros pontos do gráfico, deve-se fixar mediante uma curva os pontos experimentais e extrapolar em $z = 0$, para obter $Y_1 / k(\bar{X})$.

- Conhecidos a concentração inicial e o valor de $Y_1 / k(\bar{X})$; para os diferentes valores de concentração e distância, calculam-se os valores de $\left(X - Y_1 / k(\bar{X}) \right) / \left(X_o - Y_1 / k(\bar{X}) \right)$.
- Mediante a tabela de função de erro, para cada valor de $\left(X - Y_1 / k(\bar{X}) \right) / \left(X_o - Y_1 / k(\bar{X}) \right)$, determina-se o seu argumento x_i .
- Os valores de x_i são corrigidos (x_{tr}) mediante a equação:

$$x_{tr} = x_i + \frac{\left(\frac{X - Y_1 / k(\bar{X})}{X_0 - Y_1 / k(\bar{X})} - \operatorname{erf}(x_i)\right)}{\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \exp(-x_i^2)} \quad (1.2)$$

- A difusividade em cada ponto é calculada mediante a equação:

$$D_{ef} = \left[z^2 / (4x_{tr}^2 t) \right] \quad (1.3)$$

- Para determinar a difusividade no sólido, promediam-se os valores de difusividade determinadas para cada ponto, descartando-se aqueles valores que se afastam da tendência geral.