

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEO ESSENCIAL DE *Rosmarinus
Officinalis L.*: DADOS EXPERIMENTAIS, MODELAGEM DO PROCESSO
E PREDIÇÃO DA SOLUBILIDADE

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-
Graduação em Engenharia Química do Centro
Tecnológico da Universidade Federal de Santa
Catarina, como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

LUIZ ANTONIO FERREIRA COELHO

Florianópolis - SC - MAIO - 1996

EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEO ESSENCIAL DE *Rosmarinus
Officinalis L.*: DADOS EXPERIMENTAIS, MODELAGEM DO PROCESSO
E PREDIÇÃO DA SOLUBILIDADE

por

Luiz Antonio Ferreira Coelho

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de

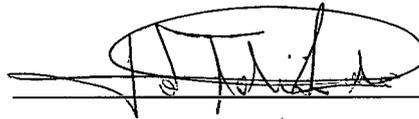
Mestre em Engenharia

Especialidade Engenharia Química

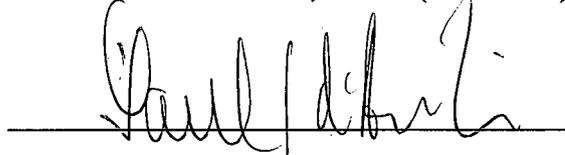
Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos

e aprovada em sua forma final pelo curso de Pós-Graduação

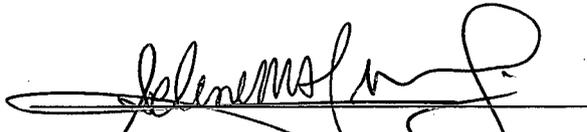
Banca Examinadora:



José Vladimir de Oliveira, D. Sc. (Presidente)



Saul Gonçalves d'Ávila, D. Sc.



Selene M. A. Guelli. Wilson de Souza, D.Sc.



Moacir Pizzolatti, D. Sc.

Florianópolis, 10 de Maio de 1996.

EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEO ESSENCIAL DE *Rosmarinus*
***Officinalis* L.: DADOS EXPERIMENTAIS, MODELAGEM DO**
PROCESSO E PREDIÇÃO DA SOLUBILIDADE

EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEO ESSENCIAL DE *Rosmarinus
Officinalis* L.: DADOS EXPERIMENTAIS, MODELAGEM DO PROCESSO
E PREDIÇÃO DA SOLUBILIDADE

por

Luiz Antonio Ferreira Coelho

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de

Mestre em Engenharia

Especialidade Engenharia Química

Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos

e aprovada em sua forma final pelo curso de Pós-Graduação

Banca Examinadora:

José Vladimir de Oliveira, D. Sc. (Presidente)

Saul Gonçalves d'Ávila, D. Sc.

Selene M. A. Guelli. Ulson de Souza, D.Sc.

Moacir Pizzolatti, D. Sc.

Florianópolis, 10 de Maio de 1996.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof^o José Vladimir de Oliveira pelo brilhante exemplo diário de orientação e principalmente pela sua contínua amizade.

- Ao Prof^o Saul Gonçalves D'Avila pela sua participação em minha formação acadêmica através de sua orientação.

- Ao Prof^o Adelamar Ferreira Novais pelos conselhos experimentais e amizade.

- Ao Prof^o Luismar Marques Porto pelo auxílio prestado.

- Ao Edvilson, pela atenção, amizade e seu profissionalismo.

- Ao Laboratório do Prof^o Fernando Mauro Lanças, do Departamento de Química da USP em São Carlos - S.P., na pessoa da Prof^a Janete Villegas pelo brilhante trabalho nas análises e identificação dos compostos.

- A Duas Rodas Industrial LTDA, em especial a Sr^a Mônica Conrads pelo fornecimento da matéria prima e bibliografia.

- Agradeço a maravilhosa equipe do Laboratório de Termodinâmica, em especial a Mara e ao Dariva por aguentar-me durante este tempo.

- Aos Professores: Norioshi Shimono, Reishin Toshio Kawai e Antonio de Pádua pelos sábios conselhos.

- A CAPES pelo apoio financeiro.

- Ao FUNCITEC de S.C. pelo apoio financeiro.

À Natureza que concedeu-me a graça de existir.
Aos meus pais que ensinaram-me a ser digno.
À minha amada e paciente esposa.
Ao especial Valter Targa.

De acordo com uma única regra determino o autêntico valor de um homem: em que grau e com que finalidade o homem se libertou de seu **Eu**.

Albert Einstein

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS	v
NOMENCLATURA.....	vii
RESUMO.....	x
SUMMARY.....	xi
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA E ÓLEOS ESSENCIAIS...6	
II.1 - PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA.....	6
II.1.1 - Dióxido de carbono como solvente.....	7
II.2 - CONDIÇÕES CRÍTICAS.....	10
II.3 - PROPRIEDADES DA REGIÃO CRÍTICA.....	12
II.4 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	13
II.4.1 - Método analítico ou amostragem direta.....	14
II.4.2 - Métodos indiretos ou de síntese.....	16
II.5 - PROCESSOS INDUSTRIAIS CONVENCIONAIS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS.....	17

II.5.1 - Destilação a vapor	17
II.5.2 - Extração com solventes.....	17
II.6 - ÓLEOS ESSENCIAIS	18
II.6.1 - Alecrim.....	19
CAPÍTULO III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
III.1 - BREVE HISTÓRICO SOBRE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA.....	21
III.2 - EXTRAÇÃO DE PRODUTOS NATURAIS COM DIÓXIDO DE CARBONO.....	22
III.3 - EFEITO DA TEMPERATURA E PRESSÃO NA SOLUBILIDADE.....	24
III.4 - EFEITO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS.....	26
CAPÍTULO IV - MODELAGEM DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPECRÍTICA E PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES.....	27
IV.1 - MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA.....	27
IV.2 - MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	33
IV.2.1 - Equilíbrio de fases.....	34
IV.2.2 - Procedimento de Heidemann e Kokal.....	38
IV.2.3 - Procedimento de Wong e Sandler.....	40
IV.2.3 - Procedimento de Michelsen.....	43
IV.2 - PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES.....	45
CAPÍTULO V - MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
V.1 - INTRODUÇÃO.....	48
V.1.1 - Condições experimentais e justificativa.....	48
V.2 - EQUIPAMENTO.....	49
V.3 - MATÉRIA PRIMA.....	51
V.4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	54

V.5 - DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DO SÓLIDO.....	55
V.6 - DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DO LEITO	55
V.7 - DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DO SOLVENTE.....	56
V.8 - PROCEDIMENTO ANALÍTICO.....	56
CAPÍTULO VI - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
VI.1 - INTRODUÇÃO.....	58
VI.2 - DENSIDADE DO SOLVENTE.....	59
VI.3 - DENSIDADE DO SÓLIDO E POROSIDADE DO LEITO.....	60
VI.4 - CURVAS DE EXTRAÇÃO E VARIAÇÃO DE PARÂMETROS	61
VI.4.1-Determinação da solubilidade experimental do óleo de alecrim	61
VI.4.2 - Modelagem matemática do processo de extração supercrítica.....	63
VI.4.3 - Efeito da pressão e temperatura na solubilidade.....	69
VI.4.3 - Crossover	69
VI.5 - ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS.....	71
VI.5 - PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES.....	81
CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	89
VII.1 - CONCLUSÕES	89
VII.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
BIBLIOGRAFIA	93
APÊNDICE A.....	109
APÊNDICE B.....	111

APÊNDICE C128

APÊNDICE D.....130

APÊNDICE E.....132

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Aplicações dos processos de ESC em desenvolvimento	2
TABELA 2 - Processos industriais e capacidades de plantas de ESC	3
TABELA 3 - Temperatura crítica, pressão crítica e densidade crítica de alguns compostos de interesse na ESC	12
TABELA 4 - Propriedades físicas e de transporte de uma substância pura	12
TABELA 5 - Teores médios de óleo essencial em condimentos e principais compostos	19
TABELA 6 - Propostas semi-empíricas disponíveis na literatura para $J(x,y)$	30
TABELA 7 - Condições experimentais e rendimentos obtidos	59
TABELA 8 - Densidade do dióxido de carbono nas diversas condições experimentais.....	60
TABELA 9 - Valores da solubilidade experimental.....	63
TABELA 10 - Identificação dos cromatogramas	75
TABELA 11 - Compostos identificados no Tubo 2	76
TABELA 12 - Compostos identificados no Tubo 3	77
TABELA 13 - Compostos identificados no Tubo 8	78
TABELA 14 - Compostos identificados no Tubo 7	79
TABELA 15 - Compostos identificados no Tubo 4	79
TABELA 16 - Compostos identificados no Tubo 6	80
TABELA 17 - Compostos identificados no Tubo 10	80
TABELA 18 - Compostos identificados no Tubo 9	81
TABELA 19 - Resultados da simulação do sistema (1)CO ₂ - (2) β -Cariofileno T=333.15 K	83

TABELA 20 - Resultados da simulação do sistema (1)CO ₂ - (2) β -Cariofileno P=90 bar.....	83
TABELA 21 - Resultados da simulação do sistema (1)CO ₂ - (2)Carvona P=80 bar.....	84
TABELA 22 - Resultados da simulação do sistema (1)CO ₂ - (2)Citral T=308.20 K.....	84
TABELA 23 - Resultados da simulação do sistema (1)CO ₂ - (2)Citral T=315.0 K.....	84
TABELA 24 - Resultados da simulação para o sistema (1)CO ₂ - (2)Citral T=323.20 K.....	85
TABELA 25 - Resultados da simulação para o sistema (1)CO ₂ - (2)Cineol T=318.20 K.....	85
TABELA 26 - Resultatdos da simulação para o sistema (1)CO ₂ - (2)Cineol T=323.20 K.....	85
TABELA 27 - Resultados da simulação para o sistema (1)CO ₂ - (2)Limoneno em T=308.20 K.....	86
TABELA 28 - Resultados da simulação para o sistema (1)CO ₂ - (2)Limoneno em T=315 K.....	86
TABELA 29 - Resultados da simulação para o sistema (1)CO ₂ - (2)Limoneno em T=323.2 K.....	86
TABELA 30 - Resultados para a simulação do sistema (1)CO ₂ - (2)Limoneno - (3)Citral em T=322.95 K.....	87
TABELA 31 - Resultados para a simulação do sistema (1)CO ₂ - (2)Limoneno - (3)Citral em T=333.35 K.....	87
TABELA 32 - Resultados da solubilidade simulada para o óleo de limão.....	87
TABELA A.1 - Constantes da equação A.1 (ANGUS <i>et alli</i> , 1986).....	109
TABELA A.2 - Constantes da equação A.1 (ANGUS <i>et alli</i> , 1986).....	110

TABELA B.1 - Parâmetros específicos da corrida 1	111
TABELA B.2 - Parâmetros específicos da corrida 2	111
TABELA B.3 - Parâmetros específicos da corrida 3	112
TABELA B.4 - Parâmetros específicos da corrida 4	112
TABELA B.5 - Parâmetros específicos da corrida 5	112
TABELA B.6 - Parâmetros específicos da corrida 6	113
TABELA B.7 - Parâmetros específicos da corrida 7	113
TABELA B.8 - Parâmetros específicos da corrida 8	113
TABELA B.9 - Parâmetros específicos da Corrida 9.....	114
TABELA B.10 - Parâmetros específicos da corrida 10.....	114
TABELA B.11 - Parâmetros específicos da corrida 11.....	114
TABELA B.12 - Parâmetros específicos da corrida 12.....	115
TABELA B.13 - Parâmetros específicos da corrida 13.....	115
TABELA B.14 - Dados experimentais da corrida 1	116
TABELA B.15 - Dados experimentais da corrida 2	117
TABELA B.16 - Dados experimentais da corrida 3	118
TABELA B.17 - Dados experimentais da corrida 4	119
TABELA B.18 - Dados experimentais da corrida 5	120
TABELA B.19 - Dados experimentais da corrida 6	121
TABELA B.20 - Dados experimentais da corrida 7	122
TABELA B.21 - Dados experimentais da corrida 8	123
TABELA B.22 - Dados experimentais da corrida 9	124
TABELA B.23 - Dados experimentais da corrida 10	125
TABELA B.24 - Dados experimentais da corrida 11	125
TABELA B.25 - Dados experimentais da corrida 12	126
TABELA B.26 - Dados experimentais da corrida 13	127

TABELA C.1 - Dados experimentais do óleo essencial de limão (KALRA <i>et alli</i> , 1987).....	128
TABELA C.2 - Dados experimentais do óleo essencial de limão (KALRA <i>et alli</i> , 1987).....	128
TABELA C.3 - Dados experimentais do óleo essencial de limão (KALRA <i>et alli</i> , 1987).....	128
TABELA C.4 - Dados experimentais do óleo essencial de limão (KALRA <i>et alli</i> , 1987).....	129
TABELA D.1 - Constantes da expressão $\alpha(T)$ de AZNAR (1991).....	130
TABELA D.2 - Constantes críticas e fator acêntrico dos componentes dos sistemas simulados obtidas pelo método de SOMAJAJULU (1988).....	130
TABELA D.3 - Volume de líquido saturado e parâmetro de solubilidade dos componentes dos sistemas simulados.....	131

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Esquema representativo de um processo de extração supercrítica	6
FIGURA 2 - Variação da massa específica do dióxido de carbono com a pressão	8
FIGURA 3 - Variação da massa específica do dióxido de carbono com a temperatura para várias pressões.....	9
FIGURA 4 - Efeito da temperatura e pressão na solubilidade do óleo essencial de soja em dióxido de carbono supercrítico.....	10
FIGURA 5 - Diagrama P x T para uma substância pura	11
FIGURA 6 - Diagrama característico ρ_R x P_R de uma substância pura.....	13
FIGURA 7 - Representação de uma curva típica de extração	16
FIGURA 8 - Esquema representativo do processo de ESC.....	28
FIGURA 9 - Esquema representativo do equipamento utilizado para extração supercrítica do óleo essencial de alecrim.....	49
FIGURA 10 - Vista parcial da unidade de bancada.....	52
FIGURA 11 - Esquema do extrator.....	52
FIGURA 12 - Detalhe da zona de coleta do óleo	53
FIGURA 13 - Curva típica de extração (óleo essencial de Alecrim) em T=310.15 K e P=120 bar	62
FIGURA 14 - Curva típica de extração (óleo essencial de Alecrim) em T=310.15 K e P=140 bar	62
FIGURA 15-Curva experimental e predita pelo modelo ($k_{fa0}=0.008366 \text{ min}^{-1}$ e $k_{sa0} = 0.000074 \text{ min}^{-1}$)	65

FIGURA 16 - Curva experimental e predita pelo modelo ($k_{fa0} = 0.01147 \text{ min}^{-1}$ e $k_{sa0} = 0.002189 \text{ min}^{-1}$)	65
FIGURA 17 - Curva experimental e predita pelo modelo ($k_{fa0} = 0.00873 \text{ min}^{-1}$ e $k_{sa0} = 0.00264 \text{ min}^{-1}$)	66
FIGURA 18 - Curva experimental e predita pelo modelo ($k_{fa0} = 8.4 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}$ e $k_{sa0} = 0.00045 \text{ min}^{-1}$)	66
FIGURA 19 - Curva experimental e predita pelo modelo ($k_{fa0} = 0.0225 \text{ min}^{-1}$ e $k_{sa0} = 0.0109 \text{ min}^{-1}$)	67
FIGURA 20 - Curva experimental e predita pelo modelo ($k_{fa0} = 0.0078 \text{ min}^{-1}$ e $k_{sa0} = 1.0 \times 10^{-15} \text{ min}^{-1}$)	67
FIGURA 21 - Curva experimental e predita pelo modelo ($k_{fa0} = 0.088 \text{ min}^{-1}$ e $k_{sa0} = 0.000402 \text{ min}^{-1}$)	68
FIGURA 22 - Curva experimental e predita pelo modelo ($k_{fa0} = 0.00863 \text{ min}^{-1}$ e $k_{sa0} = 0.00327 \text{ min}^{-1}$)	68
FIGURA 23 - Efeito da competição Temperatura x Pressão na solubilidade do óleo essencial de alecrim em dióxido de carbono supercrítico	70
FIGURA 24 - Efeito de temperatura nas distribuições dos compostos dos extratos obtidos na ESC em $\rho_R \cong 1.5$	72
FIGURA 25 - Efeito de temperatura nas distribuições dos compostos dos extratos obtidos na ESC em $\rho_R \cong 1.6$	72
FIGURA 26 - Efeito do aumento da densidade na distribuição de compostos obtidos na ESC em $T=310.15 \text{ K}$	73
FIGURA 27 - Efeito do aumento da densidade na distribuição de compostos obtidos na ESC em $T=320.15 \text{ K}$	74
FIGURA 28 - Efeito da densidade na distribuição dos derivados oxigenados de terpenos nas frações do extrato obtido pela ESC a $T=310.15 \text{ K}$ e $T=320.15 \text{ K}$	75

NOMENCLATURA

a_0	Área interfacial específica
a_i	$\equiv a_{ij}$ Parâmetro referente ao termo atrativo de uma Equação de Estado (EDE)
$a(T)$	Parâmetro “a” em função da temperatura (EDE)
a	Parâmetro “a” para mistura de componentes (EDE)
A^E	Energia livre de Helmholtz em excesso
b_i	$\equiv b_{ij}$ Parâmetro referente ao termo repulsivo de uma EDE
b	Parâmetro “b” para mistura de componentes
B	Segundo coeficiente da equação virial
d_s	Densidade do sólido
F	Função objetivo a ser minimizada
f_i^α	Fugacidade do componente i na mistura na fase α
G^E	Energia livre de Gibbs em Excesso
h	Coordenada axial no leito fixo
H	Comprimento total do leito
K	Massa de soluto de difícil acesso na extração
K_f	Coeficiente de transferência de massa na fase solvente
K_s	Coeficiente de transferência de massa na fase sólida
O	Massa total de soluto
P	Massa de soluto de fácil acesso na extração
P	Pressão
P_c	Pressão crítica

P_R	= P/P_c Pressão reduzida
t	Tempo
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
T_R	= T/T_c Temperatura reduzida
U	Velocidade superficial do solvente
v	Volume molar de uma mistura de componentes
v_i	Volume molar de líquido puro saturado
V^E	Volume em excesso
x	Concentração na fase sólida
x_k	Concentração na qual a extração passa a ser regida pela difusão intrapartícula
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida
y	Concentração na fase solvente
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor
Y^*, y_r	Solubilidade termodinâmica
z_i	Composição molar de um componente na mistura
z_w	Coordenada de transição no leito onde $x=x_k$

Símbolos gregos

$\alpha(T, \omega)$ Termo de correção do parâmetro “a” com a temperatura

δ_i Parâmetro de solubilidade do componente i puro

ε Porosidade

ρ Massa específica

ρ_s	Massa específica
ρ_c	Massa específica crítica
ρ_R	$= \rho_s / \rho$ Densidade reduzida
ω	Fator acêntrico de Pitzer
γ_i	Coefficiente de atividade
ϕ	Coefficiente de fugacidade da mistura
ϕ_i^α	Coefficiente de fugacidade do componente i na mistura na fase α
ϕ_i	Coefficiente de fugacidade do componente i puro à T e P do sistema
τ_m	Coordenada que marca o início da extração de dentro do sólido
τ_n	Coordenada que marca o fim da extração de dentro do sólido

RESUMO

Os óleos essenciais normalmente são obtidos por processos convencionais de separação, tais como: destilação e extração com solventes. Estas técnicas podem degradar compostos termolábeis ou contaminar o óleo devido ao uso de solventes orgânicos. Nos últimos anos a extração supercrítica (ESC) aplicada a extração de produtos naturais vem ganhando importância nas indústrias químicas e de alimentos; principalmente devido a imposições governamentais relativas a consumo de energia e saúde pública. O dióxido de carbono é considerado o melhor solvente para fins de extração de produtos naturais desde que ele é não tóxico, não inflamável, não explosivo e de fácil obtenção. As vantagens da ESC prevalecem principalmente quando se processa produtos de alto valor agregado. O propósito deste trabalho foi investigar a influência de temperatura e pressão (densidade de solvente) nas características do extrato obtido por extração supercrítica com dióxido de carbono do óleo essencial de alecrim. Este trabalho permitiu detectar o crossover, as solubilidades e rendimentos líquidos em diferentes condições experimentais. Os experimentos foram realizados numa unidade de bancada semi-contínua nas temperaturas de 310.15 e 320.15 K na faixa de pressão de 100 a 160 bar. Os extratos obtidos foram analisados via cromatografia gasosa de alta resolução acoplada a espectrometria de massa e os compostos foram agrupados em três diferentes classes de acordo com o peso molecular. No intuito de se interpretar as curvas de extração foi adotado o modelo proposto por Sovová (1994) que leva em consideração efeitos de transferência de massa nas fases solvente e sólida. Numa tentativa de se prever a solubilidade de compostos orgânicos em dióxido de carbono foi desenvolvido um software utilizando-se modelos termodinâmicos disponíveis na literatura.

SUMMARY

Essential oils are traditionally obtained by steam distillation or liquid-solvent extraction. These techniques may lead to degradation of thermolabile compounds and pollution of environment with organic solvents. The ability of supercritical fluid extraction (SCFE) to extract essential oils has gained increasing importance in the chemical and food industries in recent years due primarily to the imposed environmental and public health regulations and the necessity of minimizing energy requirements. It is well known that carbon dioxide is the best solvent for supercritical extraction purposes in food industry since it is nontoxic, nonflammable, nonexplosive, readily available and it is environmentally correct. The advantages of SCFE prevail when small yields and high quality products are processed. The aim of this work was to assess the influence of temperature and pressure (solvent density) on the characteristics of the extracts obtained from CO₂-SCFE of Brazilian rosemary essential oil. This study also allowed to determine the crossover point, the maximum solubility of the essential oil and liquid yields. The experiments were performed in a semi-batch laboratory scale unit at two temperatures - 310.15 K and 320.15 K - over the pressure range of 100-160 bar. The products obtained were analyzed by High Resolution Gas Chromatography-Mass Spectrometry and then the compounds were grouped in three different classes according to the molecular weight distribution. It was adopted the model proposed by Sovová (1994), that takes into account mass transfer effects both in the solvent and solid phase, in order to represent the experimental extraction data. As an attempt of predicting the solubility it was developed a software using the current available thermodynamic models.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

A extração supercrítica (ESC) constitui hoje interesse dos mais variados campos da Ciência e Tecnologia, tais como: processamento de alimentos, polímeros, surfactantes, fármacos e efluentes. Pode-se assim dizer que a ESC hoje é interdisciplinar e estudada por: engenheiros químicos, engenheiros de materiais, químicos, biotecnólogos e profissionais de áreas afins.

Na indústria química a extração com fluido supercrítico combina características de destilação (separação baseada em diferenças de volatilidade entre os componentes) e de extração com solventes (separação utilizada para componentes com pequena diferença de volatilidade ou que sejam termolábeis) (McHUGH e KRUKONIS, 1986). A TABELA 1 apresenta alguns processos de extração que utilizam fluidos supercríticos atualmente em desenvolvimento.

Para fins de ilustração mostra-se a TABELA 2 (PARKINSON e JOHNSON, 1989, GYGER, 1990, ROBEY, 1991 e YOUNG, 1994) onde são relacionadas algumas plantas comerciais que utilizam ESC em atividade no mundo atualmente e suas respectivas aplicações.

Apesar do razoável número de plantas industriais em funcionamento, o desenvolvimento de novos processos de ESC depende de avanços em áreas tais como: predições de seletividade e rendimento para apoiar trabalhos de avaliação técnica e econômica de processo; modelagem matemática do processo para uso em simulação com finalidades de otimização e scale-up de processos; e a eliminação do preconceito nas empresas para se operar a altas pressões, principalmente na indústria alimentícia.

TABELA 1 - Aplicações dos processos de ESC em desenvolvimento

MATÉRIA PRIMA	EXTRATO	PROCESSO TRADICIONAL	ESC	REFERÊNCIA
ALIMENTOS				
Graos de café	Cafeína	Extração com diclorometano	ESC com CO ₂	Peker <i>et alli</i> (1992); Rizvi <i>et alli</i> (1986)
Óleo de laranja	Terpeno (d-limoneno)	Extração com solvente; Destilação a vapor	ESC com CO ₂	Richter e Sovová (1993); Temeli <i>et alli</i> (1988)
Sementes de cardamon	Óleo de cardamon	Destilação a vapor	ESC com CO ₂	Gopalakrishnan e Narayanan (1991)
Azeite de Oliva	Ácidos graxos livres	Refino	ESC com CO ₂	Gonçalves <i>et alli</i> (1991); Esquivel (1994)
Gema de ovos	Colesterol	Não existe	ESC com CO ₂	Parkinson e Johnston (1989)
Produtos lácteos	Colesterol	Não existe	ESC com CO ₂	Moore <i>et alli</i> (1994)
CIGARROS				
Tabaco comercial	Nicotina	Extração com solventes orgânicos	ESC com CO ₂	Willians (1981), Parkinson e Johnston (1989)
PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS				
Embalagem de Polietileno	Flavorizantes e aromatizantes	Extração com hexano e/ou heptano	ESC com CO ₂	Sharma <i>et alli</i> (1991)
Solos e Plantas	Resíduo de pesticidas	Destilação a alta temperatura	ESC com CO ₂	Capriel <i>et alli</i> (1986)
Água poluída	Resíduos tóxicos	Incineração	ESC com água	Moore <i>et alli</i> (1994) Parkinson e Johnston (1989)
AROMAS				
Alfavaca	Óleo de Alfavaca	Destilação a vapor	ESC com CO ₂	Stuart (1995); Reverchon <i>et alli</i> (1994)
Sementes de baunilha	Óleo de baunilha	Extração com acetona ou hexano	ESC com CO ₂	Moyler <i>et alli</i> (1992)
Pimenta do reino	Óleo de pimenta	Extração com solventes tóxicos	ESC com CO ₂	Ferreira <i>et alli</i> (1991) Moyler <i>et alli</i> (1992)
FÁRMACOS				
Plantas, frutas, raízes, fungos e bactérias	β-caroteno (vitamina A)	Síntese química; fermentação	ESC com CO ₂ e 1% em peso de etanol	Cygnaronicz <i>et alli</i> (1990), Brunner <i>et alli</i> (1995)
Óleo de peixe	1)ác. graxos poliinsaturados 2) difenilas policloradas	1)Extração com n-hexano; destilação fracionada a vácuo; 2)Destilação a vácuo	ESC com CO ₂	Krukonis (1989); Nilsson <i>et alli</i> (1989); Staby <i>et alli</i> (1993)
Borra de soja	Tocoferol	Destilação a vácuo com recristalização alcoólica	ESC com CO ₂	Lee <i>et alli</i> (1991)
COMBUSTÍVEIS				
Carvão mineral	Hidrocarbonetos (alsfaltenos, asfaltóides)	Liquefação direta do carvão	ESC com solventes orgânicos	Sunol (1982); Sunol e Beyer (1990); Rocha (1995)
Resíduo da destilação a vácuo do petróleo	Óleo desasfaltado	Desasfaltanação a propano	ESC com propano	Willians (1981)
Álcool hidratado	Água	Destilação azeotrópica	ESC com CO ₂	Brignole (1986)

TABELA 2 - Processos industriais e capacidades de plantas de ESC

Indústria	Capacidade
Decafeinação de café	
General Foods - Houston, Texas, EUA	50.000 ton/ano
Kaffee HAG AG - Bremen, Alemanha	22.000 ton/ano
Hermesen - Bremen, Alemanha	22.000 ton/ano
SKW-Trostberg - Pozzillo, Itália	desconhecida
Decafeinação de chá	
SKW - Trostberg AG - Alemanha	6.000 ton/ano
Extração de Lúpulo	
Pfizer Hops Extraction - Sidney, Nebraska, Austrália	desconhecida
Hopfenextraktion HVG, Barth, Raiser & Co., Wolznach, Alemanha	22.000 ton/ano
Hops Extraction Corp. of America, Yakima, Washington, EUA	1.000-2.000 ton/ano
J. I. Haas, Inc. - Yakima, Washington, EUA	desconhecida
Carlton & United Breweries, Ltd., Melbourne, Austrália	desconhecida
Extração de Lúpulo e Especiarias	
SKW - Trostberg AG/HEG, Munchmuenster, Alemanha	10.000 ton/ano
Pauls & White - Inglaterra	desconhecida
Extração de Nicotina	
Philip Morris - Hopewell, Virginia, EUA	desconhecida
ROSE (ESC de Óleos Residuais)	
Kerr-McGee - Oklahoma, EUA	desconhecida
Extração de Fragrâncias	
Cammilli Albert & Louie - Grasse, França	4 extratores de 100 l
Extração de Fragrâncias e Aromas	
Flavex GmbH - Rehlingen, Alemanha	1 ton/dia
Extração de Óleo de Milho	
Mori Oil Mills - Ise, Japão	desconhecida
Extração de Corantes de Pimenta	
Mori Oil Mills - Matsuzaka, Japão	1 extrator de 500 l
Fuji Flavor - Japão	desconhecida
Sumitomo Seiko - Japão	desconhecida
Yasuma - Japão	desconhecida
Hasegawa Koryo - Japão	desconhecida
Takasago Foods - Japão	desconhecida
Purificação de Resíduos Farmacêuticos	
Tekada Pharmaceuticals - Japão	1 extrator de 1200 l
Ácidos Graxos da Cevada	
Marbert GmbH - Dusseldorf, Alemanha	desconhecida
Extração de Pyrethrum	
Agrofarm - Inglaterra	desconhecida

Um panorama sobre grupos de pesquisa em ESC do Brasil é dado na tese de STUART (1995). As principais aplicações são dirigidas à extração de lipídios e óleos de matrizes vegetais, de voláteis de carvões minerais, de enzimas de algas e a desenvolvimento de métodos de química analítica. O LESC/UFSC opera em duas linhas de ESC, uma direcionada a extração de voláteis do carvão e outra visando a extração de óleos essenciais de matrizes vegetais; em ambos os casos com o apoio de empresas e do governo do Estado de Santa Catarina. Até o presente momento, foram completados três trabalhos; o primeiro em ESC de óleo essencial de alfavaca (STUART, 1995), o segundo em ESC dos voláteis do carvão (ROCHA, 1995), sendo este o terceiro trabalho e um quarto trabalho esta prestes a se concluir, sendo este na extração dos voláteis do carvão com água supercrítica.

O presente trabalho objetiva contribuir para o desenvolvimento de uma metodologia de coleta, interpretação de dados experimentais, identificação de compostos extraídos do óleo essencial de alecrim, predição do equilíbrio de fases envolvendo compostos orgânicos e dióxido de carbono supercrítico e a modelagem do processo de extração. Para tal efetuou-se a modificação de uma unidade de bancada utilizada no trabalho de STUART (1995), incorporando uma bomba de alta pressão e um medidor de fluxo, permitindo investigar efeitos das variáveis temperatura e pressão no que concerne a seletividade e rendimento do processo. Realizou-se a investigação da extração do óleo essencial de Alecrim (*Rosmarinus officinallis L.*) com dióxido de carbono (CO_2) supercrítico variando-se a pressão de 100 a 160 bar nas temperaturas de 310.15 e 320.15 K.

A revisão da literatura permitiu detectar a carência existente no que diz respeito a predição do equilíbrio de fases em sistemas do tipo compostos orgânicos/dióxido de carbono supercrítico, bem como uma abordagem que incorporasse os efeitos de transferência de massa com resistência nas fases fluida e sólida. Cabe frisar que a maioria das propostas apresentadas na literatura objetivando a modelagem do processo de extração

supercrítica (curvas de extração) considera apenas efeitos de resistência na fase fluida ou na fase sólida. Devido à relevância destes tópicos na ESC, desenvolveu-se uma metodologia para a predição da solubilidade de compostos naturais em CO₂ supercrítico e adotou-se um modelo proposto recentemente que descreve a transferência de massa incorporando a resistência em ambas as fases.

No capítulo II é apresentada uma revisão de literatura sobre a ESC, propriedades de fluidos supercríticos, métodos experimentais na ESC e óleos essenciais.

No capítulo III apresenta-se um breve histórico da ESC, um item sobre a extração de óleos essenciais com dióxido de carbono e descreve-se as principais variáveis e suas relações com a ESC de óleos essenciais.

O capítulo IV apresenta as metodologias aplicadas na predição do equilíbrio de fases e modelagem do processo de extração supercrítica.

No capítulo V são descritos os equipamentos e métodos utilizados, bem como, o procedimento experimental adotado; apresenta-se também a justificativa das condições experimentais escolhidas para a realização dos experimentos.

No capítulo VI são apresentados os resultados e discussões. Cabe ao capítulo VII apresentar as conclusões deste trabalho e sugestões para as futuras investigações.

CAPÍTULO II - EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA E ÓLEOS ESSENCIAIS

II.1 Processo de extração supercrítica

Uma típica unidade de ESC é esquematicamente apresentada na FIGURA 1, contendo os seguintes componentes básicos: um extrator, uma bomba de alta pressão, uma válvula de expansão e um vaso separador.

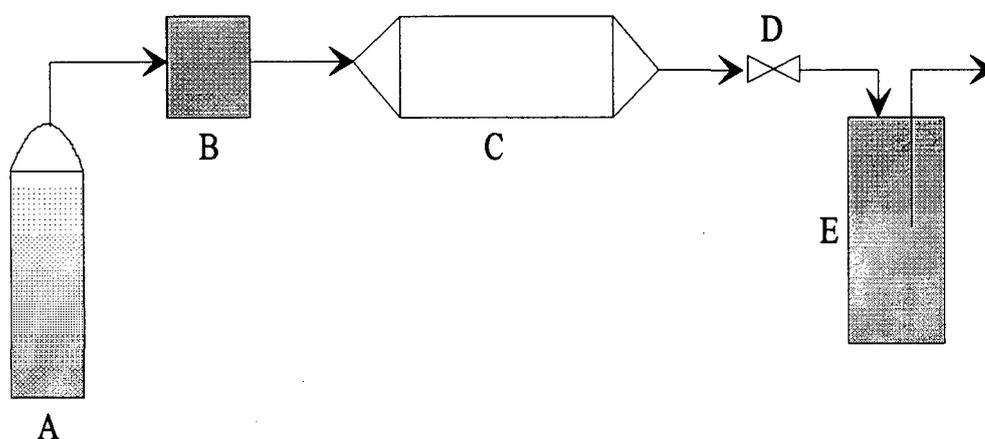


FIGURA 1 - Esquema representativo de um processo de extração supercrítica, composto por: (A) cilindro sifonado do solvente, (B) bomba de alta pressão, (C) extrator, (D) válvula de expansão e (E) tubo coletor.

O processo, simplificadaamente, consiste em bombear o solvente ao extrator numa pressão estabelecida, permitindo que o mesmo entre em contato com a matriz porosa e ocorra o processo de solubilização. Retira-se a mistura (soluto e solvente) do extrator, que passa por uma válvula de expansão sendo coletada num vaso separador, normalmente à temperatura ambiente, onde o soluto se deposita e o solvente separa-se naturalmente, podendo o último ser reaproveitado. Este processo é interrompido quando não se nota mais alteração da massa de soluto no vaso separador (ROBEY, 1991).

II.1.1 Dióxido de carbono como solvente

A escolha de um solvente adequado em se tratando da ESC de produtos naturais deve atender alguns requisitos básicos, dentre os quais pode-se destacar (MCHUGH e KRUKONIS, 1986):

- *Facilidade de obtenção e armazenamento.
- *Baixa temperatura crítica.
- *Moderada pressão crítica para minimizar custos de bombeamento.
- *Inerte, não tóxico e não inflamável.
- *Solvente gasoso a temperatura ambiente.

O dióxido de carbono, embora atenda os itens acima, não é um solvente poderoso para compostos de baixa volatilidade quando comparado aos solventes orgânicos comuns na ESC, mas pode se tornar seletivo pela manipulação da temperatura e pressão (BROGLE, 1982).

O dióxido de carbono é um solvente apolar e não-ionizável, em muitos aspectos parecido com o hexano, embora na fase supercrítica a constante dielétrica do dióxido de carbono aumente com a pressão. Manipulando-se a pressão, a seletividade do dióxido de carbono pode ser direcionada para uma possível extração de compostos de interesse baseados em suas polaridades (MARENTIS, 1988).

As FIGURAS 2 e 3 apresentam a massa específica do dióxido de carbono em função da temperatura e pressão. Estas figuras foram geradas utilizando-se os procedimentos propostos por ANGUS *et alli* (1976).

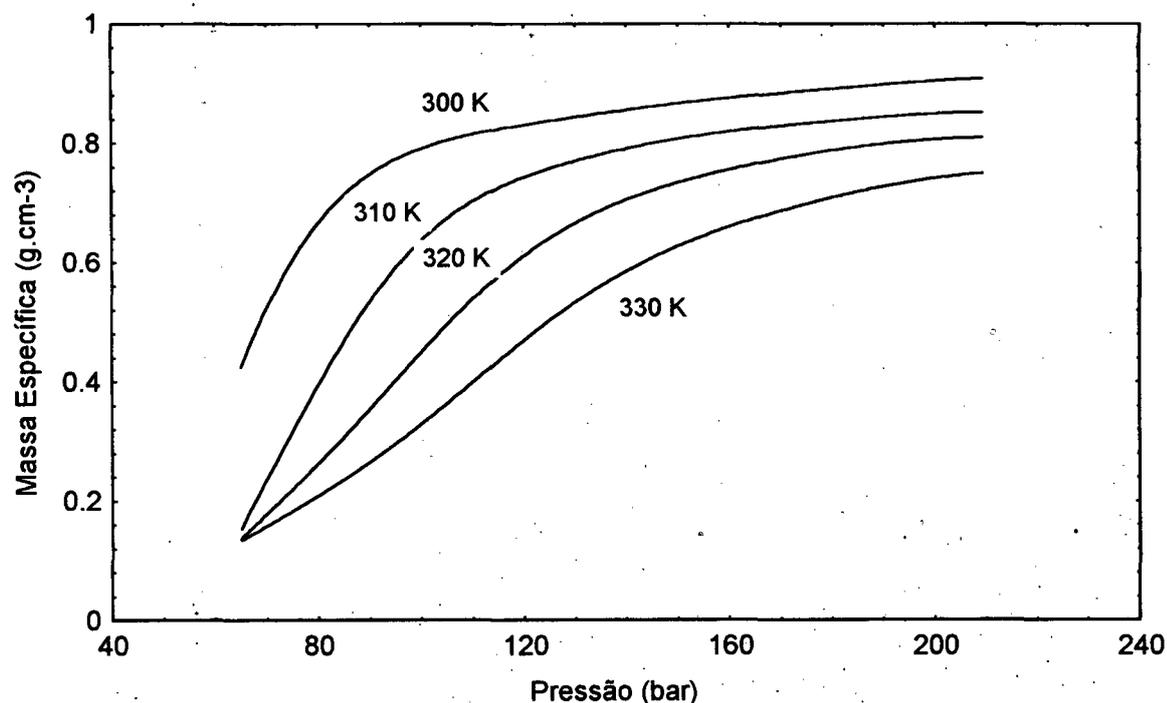


FIGURA 2 - Variação da massa específica do dióxido de carbono com a pressão

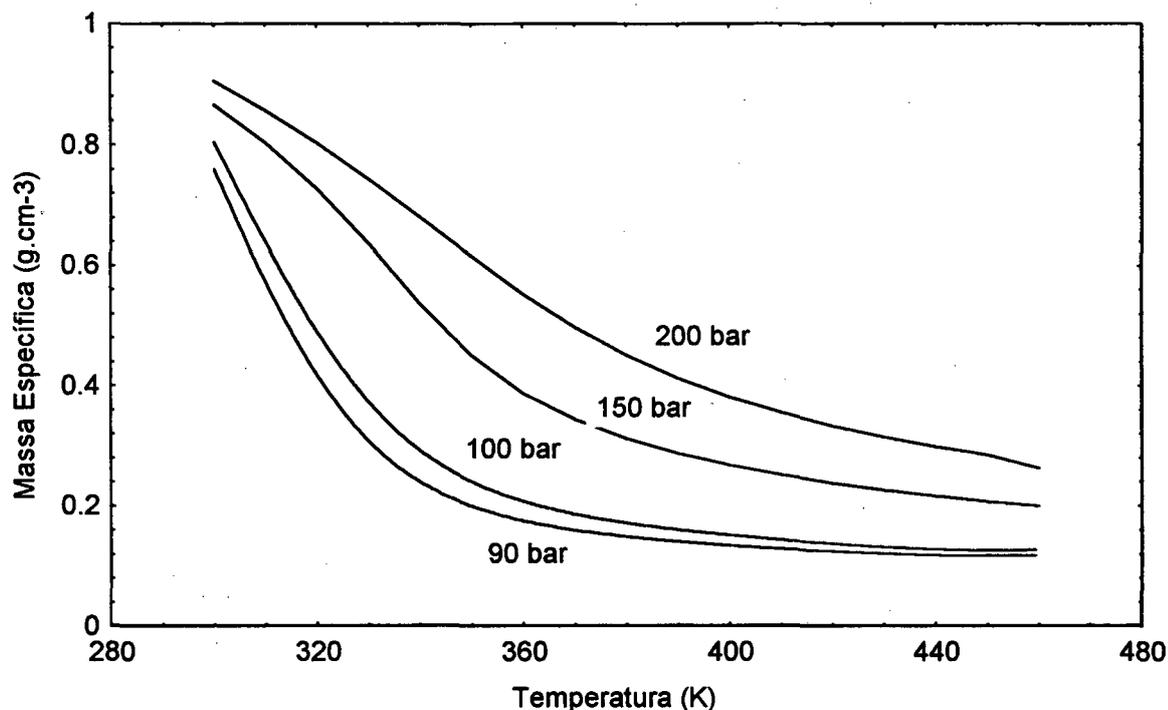


FIGURA 3 - Variação da massa específica do dióxido de carbono com a temperatura para várias pressões

A baixas pressões, o efeito dominante é a variação da densidade do solvente com a temperatura; a altas pressões as densidades do solvente se aproximam aumentando o efeito da temperatura na solubilidade dos compostos, realçando a importância da pressão de vapor (FRIEDRICH *et alli*, 1982).

A FIGURA 4 apresenta curvas de solubilidade do óleo essencial de soja em dióxido de carbono supercrítico, onde claramente observa-se a competição entre as variáveis temperatura e pressão (densidade) na solubilidade; o ponto comum entre as duas curvas é conhecido como “crossover” cujo conhecimento é de grande importância para scale-up..

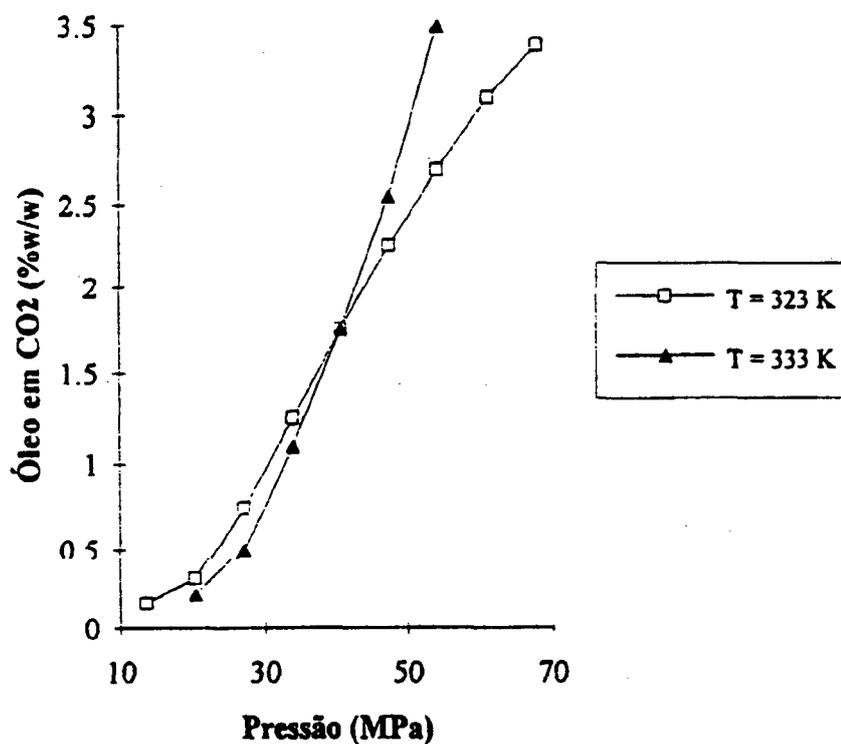


FIGURA 4 - Efeito da temperatura e pressão na solubilidade do óleo essencial de soja em dióxido de carbono supercrítico (FRIEDRICH *et alli*, 1982)

II.2 Condições críticas

Observando o diagrama P×T de uma substância pura, apresentado na FIGURA 5, pode-se visualizar três partes distintas. A linha que corresponde a sublimação, vai até o ponto comum entre as três fases (ponto triplo), a bifurcação a partir deste ponto origina a linha de fusão e a linha de vaporização. O avanço na linha de vaporização conduz a existência de um outro ponto, conhecido como ponto crítico.

Uma substância, que esteja a uma temperatura superior a T_c , encontra-se num estado denominado supercrítico e nesta condição, por maior que seja a pressão imposta à substância, é impossível liquefazê-la. A região de fluido supercrítico no diagrama $P \times T$ representa a região de interesse da ESC.

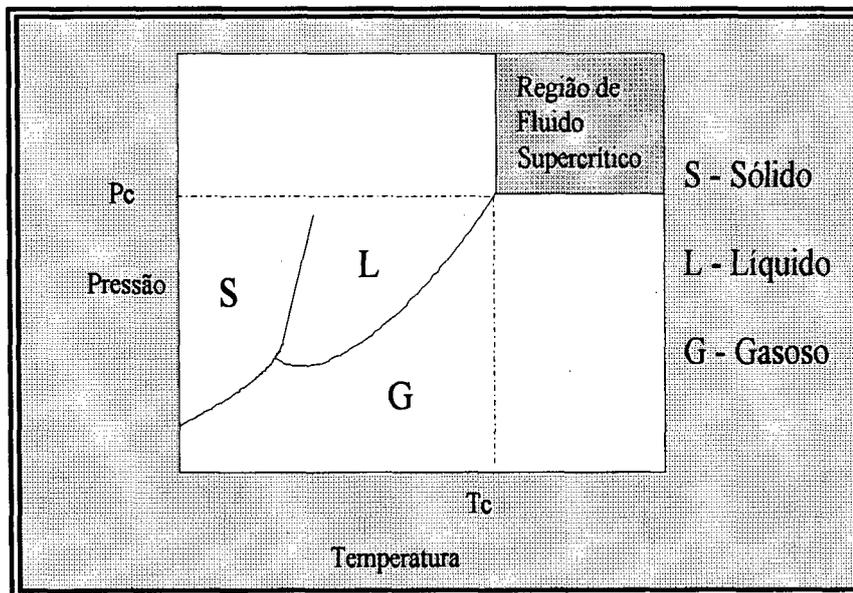


FIGURA 5 - Diagrama $P \times T$ para uma substância pura

A TABELA 3 apresenta a temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e massa específica crítica (ρ_c) de alguns compostos comumente empregados na ESC.

TABELA 3 - Temperatura crítica, pressão crítica e massa específica crítica de alguns compostos de interesse na ESC

Solvente	Tc (K)	Pc (bar)	$\rho_c(\text{g.cm}^{-3})$
CO ₂	304.1	73.8	0.468
Etileno	282	50.3	0.218
Etanol	513.9	61.4	0.276
Etano	305	48.8	0.203
Água	647	220	0.322

II.3 Propriedades da região crítica

Observando a TABELA 4 nota-se que um fluido supercrítico apresenta valores das propriedades numa posição intermediária entre um gás e um líquido.

TABELA 4 - Propriedades físicas e de transporte de uma substância pura

ESTADO	Massa Específica (gcm^{-3})	Difusividade (cm^2s^{-1})	Viscosidade ($\text{gcm}^{-1}\text{s}^{-1}$)
Gás	$(0,6 - 2,0) \times 10^{-3}$	0,1 - 0,4	$(1,0 - 3,0) \times 10^{-4}$
Supercrítico	0,2 - 0,5	$0,7 \times 10^{-3}$	$(1,0 - 3,0) \times 10^{-4}$
Líquido	0,6 - 1,6	$(0,2 - 2,0) \times 10^{-5}$	$(0,2 - 3,0) \times 10^{-2}$

A densidade é mais próxima à de líquidos e 1000 vezes maior que a de gases, a difusividade é intermediária e a viscosidade é próxima a de gases. A combinação destas propriedades proporciona um maior poder de penetração em matrizes porosas vegetais e a

consequente solubilização de solutos maiores facilidade para o transporte de massa devido à característica de difusividade.

A FIGURA 6 mostra que pequenas variações na temperatura ou pressão nas proximidades do ponto crítico causam grandes variações em densidade e consequentemente no poder solvente do fluido supercrítico, permitindo desta maneira extrair seletivamente compostos de interesse.

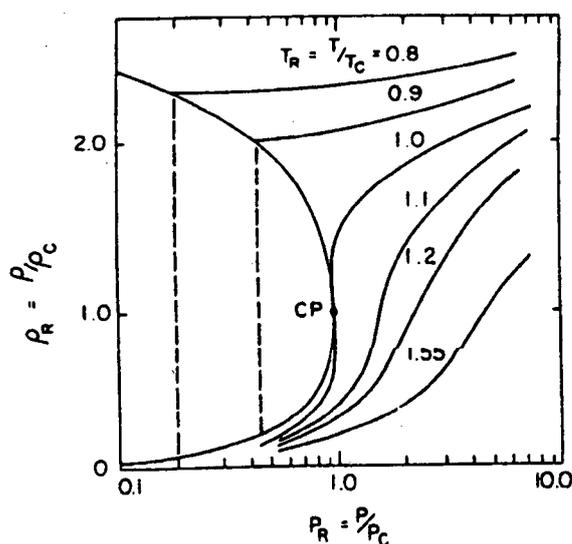


FIGURA 6 - Diagrama característico $\rho_R \times P_R$ de uma substância pura

II.4 Métodos experimentais

A necessidade de descrever o comportamento de misturas de fluidos de interesse na ESC tem motivado estudos de equilíbrio de fases multicomponentes a altas pressões (FORNARI *et alli*, 1990). Neste sentido, os dados experimentais desempenham um relevante papel, pois, auxiliam no desenvolvimento de processos e de modelos matemáticos.

Os métodos de determinação de dados experimentais podem ser classificados em dois grupos principais: um relativo a medidas diretas das composições das fases e outro relativo à determinação indireta das composições das fases (FORNARI *et alli*, 1990).

II.4.1 Métodos analíticos ou amostragem direta

Nestes métodos as concentrações das fases são determinadas diretamente. As técnicas empregadas normalmente são a cromatografia gasosa, a cromatografia líquida, a cromatografia supercrítica, a espectrometria de massa, a espectrometria de infravermelho e a gravimetria. Apresentam-se, resumidamente, os três principais métodos que classificam-se como analíticos: método estático, método de circulação e método do fluxo contínuo.

II.4.1.1 Métodos estáticos

O funcionamento dos métodos estáticos, de maneira geral, consiste primeiramente na alimentação de uma célula de equilíbrio com a mistura. A próxima etapa é a agitação mecânica até que se atinja o equilíbrio termodinâmico. Neste momento retiram-se amostras das fases líquida e gasosa para efetuar-se a análise e, simultaneamente, mede-se temperatura e a pressão da célula.

Quanto ao desenvolvimento específico desta metodologia, a adição de visores resistentes a elevadas pressões é considerado o maior avanço, pois permite a verificação correta do número de fases em equilíbrio, o que impede alguns erros nos resultados dos experimentos e consiste numa informação fundamental para a modelagem termodinâmica.

II.4.1.2 Métodos de circulação

A característica principal do funcionamento deste método reside na recirculação do fluido puro, da fase gasosa, da fase líquida ou ambas pela mistura, em determinadas condições de temperatura e pressão. A determinação do equilíbrio é feita monitorando-se os valores das variáveis envolvidas. Quando estas mantêm-se constantes amostram-se as fases líquida e vapor.

Devido às condições do experimento (elevada pressão), a recirculação é acionada mecanicamente por uma bomba de alta pressão. O fator limitante deste método é a restrição do mesmo a misturas que apresentem grande diferença de volatilidade entre os componentes, pois a mistura é levada a ebulição por destilação a pressão constante e o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio é relativamente grande.

II.4.1.3 Métodos de fluxo contínuo

O princípio deste método consiste na passagem de um fluido por uma célula de equilíbrio, solubilizando alguns componentes, em determinadas condições de temperatura, pressão e vazão. Devido à semelhança entre as unidades industriais e este método, ele é um dos mais adotados em trabalhos de laboratório, acrescentando-se ainda o fato de que exige um curto tempo para se atingir o equilíbrio termodinâmico, a simplicidade de amostragem e a facilidade de se preparar a amostra para os experimentos. Cabe destacar o trabalho de YU *et alli* (1989), no qual os autores indicam que o equipamento possibilita a execução de

vários experimentos por dia (20/dia), graças ao pequeno tempo de residência da mistura no interior da célula de equilíbrio.

O método de fluxo contínuo permite que soluto e solvente se separem espontaneamente na despressurização da solução, o que facilita a amostragem (JOHNSTON e ECKERT, 1981). Neste método, a solubilidade é determinada pela inclinação da etapa linear (Y^*) da curva de massa total versus massa do fluido solvente utilizado como mostra a FIGURA 7, supondo-se que a constância da taxa de extração indica o estado de saturação do solvente (BULLEY *et alli*, 1984).

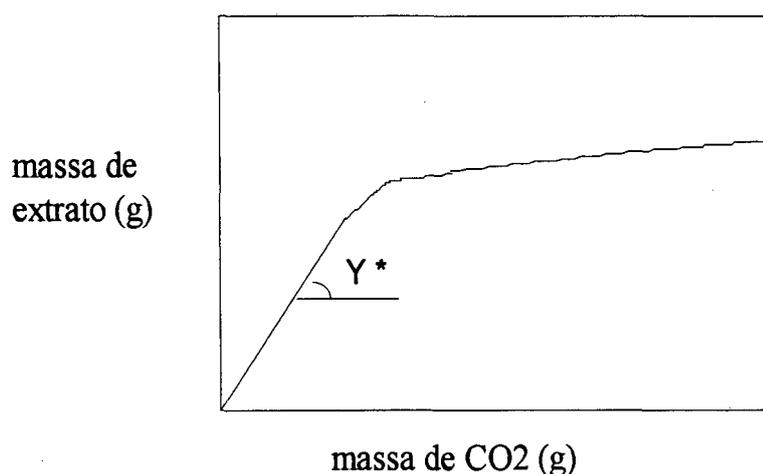


FIGURA 7 - Representação de uma curva típica de extração

II.4.2 Métodos indiretos ou de síntese

O funcionamento deste método dá-se com a alimentação de uma célula de equilíbrio calibrada com uma determinada mistura de concentração conhecida. A seguir, procede-se a regulagem da pressão e da temperatura, em função de condições pré-estabelecidas, e verifica-se o número de fases existentes; se for diferente de um, modificam-se as condições experimentais (pressão e temperatura) até atingir o objetivo inicial (somente uma fase).

Varia-se então a temperatura ou pressão até que ocorra a formação de uma ou mais fases, momento no qual medem-se os valores das variáveis do experimento e calculam-se estequiometricamente as concentrações das fases.

II.5 Processos industriais convencionais de extração de óleos essenciais

Descrevem-se resumidamente a seguir os principais métodos utilizados na extração de óleos essenciais.

II.5.1 Destilação a vapor

Consiste em se colocar a matéria prima num extrator e em contato com vapor de água de maneira que os compostos se solubilizem no vapor e possam ser recolhidos. Cabe salientar que esta técnica não possui grande seletividade, consome grande quantidade de energia devido ao processo ser extremamente demorado e pode causar degradações térmicas em determinados compostos.

II.5.2 Extração com solventes

A matéria prima é imersa em um solvente adequado (normalmente acetona, clorofórmio ou derivados de petróleo) que solubiliza determinados componentes de acordo

com a afinidade com o agente extrator e em seguida separa-se o solvente por destilação em pressões e temperaturas pré-determinadas, recuperando-se os componentes do óleo. Apesar de possuir uma maior seletividade, esta técnica necessita do complemento da destilação que por sua vez não consegue separar totalmente os solventes (em sua maioria tóxicos).

II.6 Óleos essenciais

Os compostos presentes nos óleos essenciais podem ser classificados em quatro grandes grupos: terpenos, derivados de benzeno, hidrocarbonetos de cadeias retas e outros (GUENTHER, 1948).

Comercialmente, os condimentos botânicos para uso em alimentos são classificados como especiarias, sementes aromáticas, ervas e plantas. As ervas e plantas são, por exemplo, alecrim, hortelã, orégano, louro, salsa, sálvia, alfavaca, tomilho, alho, cebola e outras (MERORY, 1960). A TABELA 5 apresenta alguns condimentos com a respectiva porcentagem em óleo (valores médios) e seus principais compostos.

TABELA 5 - Teores médios de óleo essencial em condimentos e principais compostos
(ROSENGARTEN, 1969)

CONDIMENTO	PORCENTAGEM MÉDIA DE ÓLEO ESSENCIAL	COMPOSTO PRINCIPAL
Alecrim	1,0 %	Cineol
Alho	0,1 %	Dialil sulfito
Baunilha	1,5 a 2,0 %	Vanilina
Canela	0,5 a 2,0 %	Aldeído cinâmico
Cravo	14,0 a 24,0 %	Eugenol
Erva-Doce	2,0 a 3,0 %	Anetol
Gergelim	3,0 %	Zingibireno
Alfavaca	1,8 %	Terpinol
Mostarda	1,5 %	Misosina
Nós Moscada	15,0 %	Pineno
Pimenta-do-reino	1,0 a 2,4 %	Piperina
Sassafrás	4,0 %	Safrol
Tomilho	1,0 a 2,5 %	Timol

II.6.1 Alecrim

Caracterizado cientificamente como: *Rosmarinus officinalis L.*, o Alecrim é uma planta originária dos países mediterrâneos. Suas folhas e galhos contém um óleo volátil que pode ser isolado e possui aplicações comerciais. Devido a seu agradável sabor aromático, as folhas são usadas como condimento em comidas e o óleo possui várias aplicações, que variam de receitas medicinais até perfumes. A classificação do alecrim é complexa e diversa,

pois existem várias espécies do gênero *Rosmarinus*. A grande variação de espécies dificulta a determinação de propriedades físico-químicas comuns entre elas (GUENTER, 1948). Como exemplo, o óleo essencial de alecrim tipo Timol, obtido por arraste a vapor, tem como componentes principais o timol (60%), carvacrol (5%), p-cimeno (12%) e cariofileno (10%) (CRAVEIRO,1981). Uma análise do óleo de alecrim Dalmatiano fornece como componentes principais o cineol (32%), o borneol (19%), cânfora, canfeno, α -pineno, dipenteno, sesquiterpenos e terpenos oleofínicos complementam o restante da composição com pequenas quantidades cada (GUENTER, 1948).

O óleo essencial de alecrim é comumente utilizado na fabricação de cremes para a pele, pomadas medicinais ou para fins alimentícios como em sorvetes, bebidas e condimentos (GUENTER, 1948).

CAPÍTULO III-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 Breve histórico sobre extração supercrítica

Apesar do interesse recente pela ESC, data de mais de um século o conhecimento de seus princípios. Faraday apresentou em 1823 a existência de vários gases liquefeitos, dentre os quais o dióxido de carbono, e em 1845 já existiam bombas para produzi-lo em grande escala. Em 1861 Gore determinou experimentalmente a solubilidade dos sólidos naftaleno, iodo e canfrêno no dióxido de carbono líquido (McHUGH e KRUKONIS, 1986).

As primeiras patentes relativas a ESC surgem a partir da segunda década deste século e são relativas a extração de aroma do café com nitrogênio líquido (SCHULTZ e RANDALL, 1970). Na década de 30 são realizados estudos a altas pressões sobre novas tecnologias para refino de petróleo dos quais se originaram patentes sobre a utilização de fluidos supercríticos no refino de petróleo (RIZVI *et alli*, 1986).

FRANCIS (1954) publica o primeiro trabalho que compila solubilidades do dióxido de carbono com outros 261 compostos, apresenta algumas regras gerais sobre miscibilidades de compostos orgânicos com o dióxido de carbono, além de 464 diagramas de sistemas ternários envolvendo o dióxido de carbono.

Nos anos 70 e 80, a ênfase na pesquisa e desenvolvimento em ESC estava direcionada à extração de compostos naturais e aos combustíveis sintéticos. Entretanto, após 1984 ocorreu uma disseminação com a ESC, e ela hoje invade os mais variados campos (JOHNSTON e PENNINGER, 1989).

Aplicações da ESC referentes à regeneração de carbono ativado, separação de misturas etanol-água, processamento de polímeros, aplicações em cromatografia,

fracionamento de óleo de silicone e poliestireno, entre outros são citadas em McHUGH e KRUKONIS (1986), ao passo que aplicações da ESC com reações químicas, surfactantes, gels, polímeros, cristalização, alimentos, fármacos são apresentadas por JOHNSTON e PENNINGER (1989).

No setor alimentício, a primeira unidade industrial a operar com a ESC foi na Alemanha Ocidental em 1979, cujo processo visava decafeinar grãos de café verde (RIZVI *et alli*, 1986). Nos EUA a primeira planta industrial usada na decafeinação do café foi ativada em 1988 (PARKINSON e JOHNSTON, 1989).

III.2 Extração de produtos naturais com dióxido de carbono

A ESC com dióxido de carbono supercrítico mostra-se promissora para a extração de produtos naturais quando comparada à destilação ou extração com solventes. A primeira faz uso de temperaturas nas quais determinados compostos naturais desnaturam ou perdem estabilidade térmica degradando-se, não promove uma boa seletividade além do alto gasto energético; a segunda, apesar de conseguir extrair compostos seletivamente e promover bons rendimentos, necessita da destilação como operação unitária complementar para a remoção dos solventes utilizados (normalmente solventes clorados ou derivados de petróleo).

FRIEDRICH e LIST (1982) apresentam uma comparação de rendimentos entre extrações de óleo de soja com hexana e CO₂ supercrítico, evidenciando o baixo teor de fosfolípidos no produto final obtido pela ESC.

Aplicações na desterpenação de sucos cítricos e extração de óleo essencial da casca de limão com CO₂ supercrítico são apresentadas por TEMELLI *et alli* (1988). Cabe destacar na extração de perfumes e flavors, o trabalho de MAHESHWARI *et alli* (1989)

que apresenta rendimento e tempo de extração, com destilação a vapor d'água e CO₂, de várias plantas.

STAHL *et alli* (1980) observou que até 27 MPa a solubilidade do óleo essencial de soja em dióxido de carbono supercrítico diminuía com o aumento de temperatura, enquanto a pressões superiores a solubilidade do óleo aumentava diretamente com a temperatura.

ESQUÍVEL (1994) cita vários autores que observaram experimentalmente a diminuição da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono com o aumento de temperatura até uma determinada pressão característica de cada sistema estudado.

SCHAEFFER *et alli* (1989) utilizaram dióxido de carbono supercrítico para extrair compostos terapêuticos de plantas e detectaram que a presença de muitos compostos voláteis pode diminuir significativamente a solubilidade de compostos não voláteis relativa a suas solubilidades como puros.

POLAK *et alli* (1989) também citam autores que não conseguiram explicar como o aumento da pressão pode diminuir a solubilidade de determinados compostos em dióxido de carbono supercrítico numa isoterma.

CYGNAROWICZ e SEIDER (1990) investigaram a aplicação da ESC com CO₂ para se extrair β-caroteno de plantas, sendo este importante composto na obtenção da vitamina A e obtido apenas por síntese. BRUNNER *et alli* (1995) também utilizam a ESC em palmeiras já processadas mecanicamente para a obtenção de carotenos e tocoferol .

Um trabalho inédito foi desenvolvido na remoção do colesterol da gema de ovos com CO₂ supercrítico por PARKINSON e JOHNSTON (1989).

Um estudo sobre a ESC de pimenta do reino e cravo da índia com CO₂ nas proximidades da região crítica é encontrado nos trabalhos de FERREIRA (1991) e GERMER (1989), sendo estes trabalhos pioneiros na ESC no Brasil. Várias aplicações têm sido desenvolvidas recentemente, como por exemplo a extração de óleo essencial de flores para perfumes (BOLAT *et alli*, 1994), a obtenção de óleo essencial de alfavaca, alecrim e mangerona acompanhado pela modelagem do processo de extração (REVERCHON *et alli*,

1993) e caracterização do óleo essencial de alfavaca obtido por ESC com dióxido de carbono (REVERCHON *et alli*, 1994).

STUART (1995) desenvolveu um estudo sobre a ESC da alfavaca nas regiões subcrítica e supercrítica em diferentes granulometrias para a matriz porosa concluindo que o rendimento da extração na região subcrítica é muito sensível a granulometria dos sólidos ao passo que a região supercrítica apresenta uma menor sensibilidade. COELHO *et alli* (1995) apresentam a modelagem do processo de ESC para o óleo essencial de alfavaca utilizando o modelo proposto por SOVOVÁ (1994).

ESQUÍVEL (1994) apresentou um estudo da ESC do óleo de bagaço de azeitona, a partir do bagaço obtido industrialmente com CO₂ supercrítico concluindo que a ESC constitui-se numa maneira de se desacidificar e extrair o óleo restante.

SOVOVÁ *et alli* (1994) utiliza a ESC com CO₂ para a extração do óleo essencial de uva apresentando também um modelo para as curvas de extração que incorpora efeitos de transferência de massa nas fases fluida e sólida (SOVOVÁ, 1994).

REVERCHON *et alli* (1995) fracionou o óleo essencial de jasmim, de uso importante na indústria de perfumes, com CO₂ supercrítico, mostrando que o rendimento com a ESC é superior ao processo comum (extração com hexano) e apresenta os compostos extraídos identificados por espectrofotometria de massa.

III.3 Efeito da temperatura e pressão na solubilidade

A temperatura influencia na solubilidade de um soluto num fluido supercrítico em três aspectos, que são:

1. A densidade do solvente diminui com o aumento de temperatura, a pressão constante.

2. A pressão de vapor aumenta exponencialmente com a temperatura.
3. A solubilidade do soluto aumenta com a proximidade do seu ponto de fusão.

Dentre os três fatores citados, os efeitos de densidade e pressão de vapor são os principais na faixa de operação da ESC de óleos essenciais. A densidade está diretamente ligada ao poder solvente de um fluido e a pressão de vapor é indicadora do quanto um composto pode se volatilizar (ESQUÍVEL, 1994).

Uma maneira interessante de se interpretar a variação das solubilidades com a densidade é o uso do parâmetro de solubilidade que prevê a solubilidade máxima quando os parâmetros de solubilidade do soluto e solvente se igualam (PRAUSNITZ, 1969). Segundo JOHNSTON (1989), o poder solvente de um fluido supercrítico pode ser descrito qualitativamente pelo parâmetro de solubilidade.

ALLADA (1984) e IKUSHIMA *et alli* (1989) utilizam o parâmetro de solubilidade numa descrição qualitativa do comportamento da solubilidade de compostos de médio e alto peso molecular em dióxido de carbono supercrítico, apresentando correlações generalizadas para a estimativa do parâmetro de solubilidade na região supercrítica.

Normalmente um aumento na pressão causa um aumento na solubilidade e no rendimento, devido ao aumento da densidade do solvente. Entretanto, KERSHAW e JEZKO (1982) mostraram que para um determinado tipo de carvão betuminoso, aumentando-se a pressão à temperatura constante chega-se a um máximo de conversão. Os autores tentaram explicar tal efeito através do parâmetro de solubilidade, argumentando que à medida que se aumenta a pressão, o parâmetro de solubilidade do solvente aumenta, aumentando assim a conversão, até o ponto em que os parâmetros de solubilidade do solvente e do carvão atingem um mesmo valor, causando um máximo de conversão. A partir daí, a conversão começa a cair pelo distanciamento entre os parâmetros de solubilidade.

III.4 Efeito do tamanho das partículas

Partículas com uma menor área superficial por volume do leito são interessantes para a ESC pois apresentam uma maior camada superficial de óleo fato que propicia melhores rendimentos na extração. Porém, o processo de moagem não pode ser intenso para evitar a perda de óleo essencial (GERMER, 1989).

A experiência com extração sólido-líquido de óleo de sementes indica que uma maior quebra de paredes celulares antes da extração pode produzir uma “menor distância” entre soluto e solvente (EGGERS *et alli*, 1985). Os experimentos realizados por SNYDER *et alli* (1984) indicam que uma moagem grosseira prejudica o processo de transferência de massa ao passo que uma moagem mais refinada o facilita. Entretanto existe um limite ótimo a partir do qual não há diferenças significativas na solubilidade (SNYDER *et alli*, 1984).

Na investigação experimental realizada por STUART (1994), na extração do óleo essencial de alfavaca (*Ocimum basilicum l.*) com dióxido de carbono, a conclusão é que a granulometria do sólido influencia significativamente os ensaios na região subcrítica e levemente na região supercrítica. Logo, a ESC é interessante onde a cominuição dos sólidos acarreta a perda de compostos importantes e a extração subcrítica mostra-se interessante quando a cominuição dos sólidos não altera o produto final (STUART, 1994).

CAPÍTULO IV - MODELAGEM DO PROCESSO DE ESC E PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES

IV.1 Modelagem matemática do processo de extração supercrítica

O modelo assume que o sistema óleo-solvente pode ser tratado como um pseudo-binário e descreve a situação na qual o solvente flui axialmente com velocidade superficial U , através de um leito fixo que contém uma matriz vegetal já triturada ou moída. O solvente é puro à entrada do extrator; a temperatura e a pressão são consideradas constantes. O leito sólido é considerado homogêneo tanto em relação ao tamanho das partículas quanto a distribuição inicial do soluto e não há reação química. O soluto está depositado nas células da planta e protegido por suas paredes celulares; quando moído uma parte do óleo é diretamente exposta ao solvente e a outra fica retida dentro da partícula. A massa do soluto contida inicialmente na fase sólida, O , consiste da massa de fácil acesso, P , e da massa de soluto de difícil acesso dentro das partículas sólidas, K :

$$O = P + K \quad (IV.1)$$

Durante o período de extração de P despreza-se a difusão e no período seguinte (extração de K) o termo difusivo está acoplado ao termo de taxa de transferência de massa ($J(x,y)$), consistindo geralmente numa expressão empírica. A TABELA 6 apresenta a relação de alguns termos para $J(x,y)$ disponíveis na literatura.

A massa de sólidos sem o óleo, é considerada constante durante a extração. As quantidades de óleo são relativas a esta quantidade, assim a concentração inicial é :

$$x(t=0) = x_0 = O/N = x_p + x_k = P/N + K/N \quad (\text{IV.2})$$

Para a obtenção do perfil de concentração da espécie química i em função do tempo em um extrator de leito fixo aplica-se a equação da continuidade combinada com o balanço de massa para o óleo na fase solvente e na matriz sólida. A modelagem adotada neste trabalho foi desenvolvida por SOVOVÁ(1994) que descreve a extração usando coeficientes de transferência de massa das fases solvente e sólida. A FIGURA 8 apresenta um esquema representativo do processo. Esses coeficientes são estimados utilizando-se o algoritmo de MARQUARDT (1963) a partir dos dados experimentais.

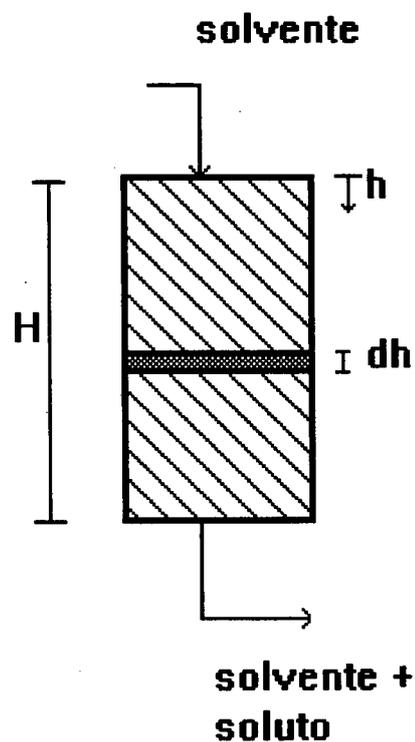


FIGURA 8 - Esquema representativo do processo de ESC

A altura do leito de partículas é H , a porosidade é ε e a distância axial através do leito é dada por h . O balanço material para um elemento do leito, após as simplificações assumidas pelo modelo, resulta:

$$\begin{aligned} \rho\varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} + \rho U \frac{\partial y}{\partial h} &= J(x, y) \\ -\rho_s (1 - \varepsilon) \frac{\partial x}{\partial t} &= J(x, y) \end{aligned} \quad (\text{IV.3a})$$

Frequentemente o primeiro termo do balanço na fase fluida é negligenciado. Supõe-se que há uma grande disposição de óleo essencial exposto pela moagem observando-se uma taxa de extração constante até aproximadamente 80 % do rendimento, resultando, desta forma:

$$\begin{aligned} \rho U \frac{\partial y}{\partial h} &= J(x, y) \\ -\rho_s (1 - \varepsilon) \frac{\partial x}{\partial t} &= J(x, y) \end{aligned} \quad (\text{IV.3b})$$

As condições inicial e de contorno respectivamente, são:

$$\begin{aligned} x(h, t = 0) &= x_0 \\ y(h = 0, t) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{IV.4})$$

O soluto de fácil acesso é extraído primeiro após superar a resistência à difusão no solvente. Assim que a concentração decresce para x_k , a transferência de massa é retardada pela difusão intrapartícula e conseqüentemente:

$$J(x > x_k, y) > J(x \leq x_k, y) \quad (\text{IV.5})$$

As curvas de extração são determinadas por:

$$e(t) = x_0 - \left(\frac{1}{H}\right) \int_0^H x(t, h) dh \quad (\text{IV.6})$$

onde $e(t)$ é a massa de extrato relativa à massa de sólidos sem o óleo.

Tabela 6 - Propostas semi-empíricas disponíveis na literatura para $J(x, y)$

$J(x > x_K, y)$	$J(x \leq x_K, y)$	Referência
$K_f a_0 \rho(y_r - y)$	-	Lee et al. (1986)
$K_f a_0 \rho(y_r - y) \exp[\ln(0.001)(x_0 - x) / (x_0 - x_K)]$		Cygnarowicz et al. (1992)
$K_f a_0 \rho(y_r - y)$	$- K_f a_0 \rho(y_r - y) x / x_K$	Lack (1985)
-	$K_s a_0 \rho_s x$	Pekhov e Goncharenko (1968)
$K_f a_0 \rho(y_r - y)$	$K_s a_0 \rho_s x (1 - y / y_r)$	Sovová (1994)

Com a introdução das seguintes variáveis adimensionais:

$$r = \frac{x}{x_K}, \quad Y = 1 - \frac{y}{y_r}, \quad z = \frac{K_f a_0 h}{U} \quad \text{e} \quad \tau = \frac{K_f a_0 \rho y_r t}{(1 - \varepsilon) \rho_s x_K} \quad (\text{IV.7})$$

e a respectiva substituição nas equações(IV.3b), obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial \tau} &= \frac{\partial Y}{\partial z} = -J^*(r, Y) \\ r(z, \tau = 0) &= r_0 \\ Y(z = 0, \tau) &= 1 \end{aligned} \quad (\text{IV.8a})$$

onde:

$$J^*(r, Y) = \frac{J(x, y)}{K_f a_0 \rho y_r} \quad (\text{IV.8b})$$

A taxa de transferência de massa adimensional ($J^*(r, Y)$) é produto de duas funções:

$$J^*(r > 1, Y) = f(r)Y, \quad f(r > 1) = 1 \text{ e } f(r \leq 1) = Kr \quad (\text{IV.9})$$

Substituindo-se a equação precedente em (IV.8), elimina-se a variável Y , obtendo-se:

$$\frac{1}{f(r)} \frac{\partial r}{\partial z} + r = r_0 \quad (\text{IV.10})$$

com a seguinte condição de contorno:

$$\frac{\partial r(z=0, \tau)}{\partial \tau} = -f(r) \quad (\text{IV.11})$$

Integrando as equações acima analiticamente, obtém-se o perfil de concentração na fase sólida.

$$r = \begin{cases} r_0 - \tau \exp(-z) & , \text{ para } \tau < \tau_m \\ r_0 - \tau_m \exp(-(z - z_w)) & , \text{ para } \tau_m \leq \tau < \tau_n, z > z_w \\ \frac{r_0}{(1 + (r_0 \exp(K(\tau - \tau_m)) - 1) \exp(-r_0 K z))} & , \text{ para } \tau_m \leq \tau < \tau_n, z < z_w \text{ e } \tau \geq \tau_n \end{cases} \quad (\text{IV.12})$$

onde,

$$\tau_m = r_0 - 1, \quad \tau_n = \tau_m + \frac{1}{K} \ln \frac{1 + \tau_m \exp(r_0 K z)}{1 + \tau_m}$$

$$Z = K r_0 a_0 H / U \quad \text{e} \quad (IV.13)$$

$$z_w = \frac{1}{K r_0} \ln \frac{r_0 \exp(K(\tau - \tau_m)) - 1}{r_0 - 1}, \quad \text{para } \tau_m \leq \tau \leq \tau_n$$

O soluto de fácil acesso torna-se escasso na entrada do extrator no tempo τ_m , quando inicia-se o período de transição. Neste período o soluto de fácil acesso continua sendo extraído em uma seção do leito fixo, enquanto na outra seção inicia-se a extração do interior das partículas. A condição de contorno entre ambas seções é z_w . Esta coordenada avança pelo leito até alcançar seu fim nas coordenadas adimensionais Z no tempo τ_n . O perfil de concentração normalizado na fase solvente é dado por:

$$Y = \begin{cases} \exp(-z) & , \text{ para } \tau < \tau_m \\ \frac{\tau_m \exp(-(z - z_w))}{r_0 - \exp(K(\tau_m - \tau))} & , \text{ para } \tau_m \leq \tau < \tau_n, z > z_w \\ \frac{r_0}{r_0 \exp(K(\tau - \tau_m)) - 1 + \exp(r_0 K z)} & , \text{ para } \tau_m \leq \tau < \tau_n, z < z_w \text{ e } \tau \geq \tau_n \end{cases} \quad (IV.14)$$

e a curva de extração é fornecida pela relação:

$$e = \begin{cases} x_K \tau / Z [1 - \exp(-Z)] & , \text{ para } \tau < \tau_m \\ x_K / Z [\tau - \tau_m \exp(z_w - Z)] & , \text{ para } \tau_m \leq \tau < \tau_n \\ x_0 - (x_K / K Z) \ln [1 + [\exp(r_0 K Z) - 1] \exp[K(\tau_m - \tau)] / r_0] & , \text{ para } \tau \geq \tau_n \end{cases} \quad (IV.15)$$

O propósito do parâmetro K é introduzir o coeficiente de transferência de massa para a fase sólida. Substitui-se $f(r)$ da equação (IV.9) com:

$$K = \frac{K_s \rho_s x_k}{K_f \rho y_r} \quad (\text{IV.16})$$

e após um simples rearranjo obtém-se:

$$J(x \leq x_k, y) = K_s a_0 \rho_s x Y \quad (\text{IV.17})$$

que é a taxa de transferência de massa para o período lento de extração.

Os parâmetros do modelo ($K_s a_0$ e $K_f a_0$) foram obtidos de acordo com a minimização da seguinte função objetivo:

$$F = \sum_i^{np} [e_{\text{exp}}(t) - e_{\text{mod}}(t)]^2 \quad (\text{IV.18})$$

Os resultados obtidos pela aplicação deste modelo são apresentados no Capítulo VI.

IV.2 Modelagem termodinâmica

Os sistemas que envolvem a ESC constituem-se em apreciáveis desafios no que se refere à modelagem termodinâmica. Estes desafios advêm da alta compressibilidade das fases e de uma grande assimetria molecular (BRENNECKE e ECKERT, 1989).

O destaque que pode se dar ao equilíbrio de fases na ESC é que toda curva de extração é constituída por três partes: a primeira caracteriza-se por uma grande disponibilidade de óleo, que é entendida como a solubilidade termodinâmica e responsável por cerca de 80% do óleo extraído; a segunda parte, pelo esgotamento do óleo essencial exposto inicialmente na moagem, resultando em uma taxa decrescente da extração e uma

terceira regulada pela difusão intrapartícula, onde pouca quantidade de óleo é extraído com o passar do tempo (GERMER, 1989).

IV.2.1 Equilíbrio de fases

O tratamento do problema do equilíbrio de fases multicomponentes introduzido por J. W. Gibbs, aproximadamente um século atrás, é baseado no conceito do potencial químico. Devido ao desprovimento imediato de sentido físico do potencial químico, uma maneira mais útil é abordar o equilíbrio de fases através da igualdade das fugacidades. Assim, à temperatura e a pressão constantes, obtém-se (PRAUSNITZ, 1969):

$$\bar{f}_i^\alpha = \dots = \bar{f}_i^\beta \quad i = 1, nc \quad (\text{IV.19})$$

Os modelos utilizados para o cálculo da fugacidade em cada fase caracterizam um determinado tipo de modelagem específica. Existem, no problema do equilíbrio líquido-vapor, duas abordagens comumente empregadas. Na primeira, a fase líquida é representada por um modelo de coeficiente de atividade (γ) e a fase vapor por um modelo de coeficiente de fugacidade (ϕ); neste caso tem-se a notação “ ϕ - γ ”. Uma outra possibilidade é representar ambas as fases por um único modelo, uma equação de estado por exemplo (EDE). Esta notação é denominada “ ϕ - ϕ ” (PRAUSNITZ, 1969). Normalmente os modelos de coeficiente de atividade utilizam conceitos da mecânica estatística na sua formulação, conceitos estes baseados na função de distribuição radial e no potencial intermolecular. Isto faz-se necessário pois o estado líquido é uma combinação de ordem a curto alcance e desordem a longo alcance o que torna complexa sua descrição. Na formulação da modelagem da fase líquida a influência da pressão é desprezada, fato este razoável em

moderadas pressões. A abordagem “ ϕ - γ ” necessita da avaliação de estados padrões de fugacidade para todos os componentes, tornando difícil sua utilização quando os mesmos não podem existir como líquidos puros à temperatura do sistema.

Para o cálculo dos coeficientes de fugacidades utilizam-se atualmente EDE semi-empíricas que são conhecidas como da família de EDE de van der Waals. A equação de van der Waals é uma equação cúbica no volume contendo dois parâmetros que podem ser determinados pelo critério de criticalidade. Esta equação geralmente prediz a pressão de vapor com erros grosseiros e fornece um valor de Z_c universal de 0,375; valor este distante do encontrado experimentalmente para a grande maioria das substâncias situado entre 0,27 e 0,30.

As modificações impostas à EDE da família de van der Waals visam corrigir basicamente estas falhas, cabendo destacar entre muitos esforços, os trabalhos de REDLICH e KWONG (1949), SOAVE (1972) e PENG e ROBINSON (1976).

O uso das EDE na notação “ ϕ - ϕ ” mostra-se atrativo na ESC sob o aspecto de que a região crítica é descrita com uniformidade, pois o mesmo modelo que descreve a fase líquida descreve a fase vapor, não há necessidade de se avaliar as fugacidades padrões pois as fugacidades padrões são sempre as do gás ideal e existem maiores flexibilidades em extrapolações quando comparado ao emprego da notação “ ϕ - γ ” que restringe sua aplicação a faixa onde os parâmetros do modelo de γ foram estimados (WONG *et alli*, 1992).

O interesse deste trabalho está ligado a problemas que possam ser tratados termodinamicamente em termos de equilíbrio líquido-vapor sem eletrólitos e reação química, utilizando-se a notação “ ϕ - ϕ ”.

A equação de PENG-ROBINSON (1976) foi escolhida para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor devido a sua boa capacidade de representar a densidade de líquidos saturados puros e a sua simplicidade. Esta equação possui a seguinte forma funcional (PENG e ROBINSON, 1976):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (\text{IV.20})$$

onde,

$$a(T) = ac\alpha(T, \omega), \quad ac = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad e \quad b = bc = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{IV.20a})$$

e $\alpha(T, \omega)$ é uma função que descreve a dependência do parâmetro atrativo com a temperatura.

A aplicação das EDE a misturas necessita de regras de misturas no que se refere aos parâmetros a e b . Toda EDE cúbica expandida em forma virial apresenta uma relação linear entre os parâmetros a e b , ou seja:

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (\text{IV.21})$$

Desde de que o segundo coeficiente do virial, B , é uma função quadrática da composição, é natural propôr que (REED e GUBBINS, 1973):

$$b = \sum_i \sum_j z_i z_j b_{ij} \quad e \quad a = \sum_i \sum_j z_i z_j a_{ij} \quad (\text{IV.22})$$

Estas regras são conhecidas como regras de mistura clássica ou de um fluido de van der Waals, e elas não proporcionam boas representações para sistemas cujo comportamento distancia apreciavelmente da idealidade (VIDAL LIMA, 1991). Existem outras regras de misturas semi-empíricas, disponíveis na literatura mas, justamente devido a este caráter, surgem problemas como a denominada Síndrome de Michelsen (MICHELSEN e KISTENMACHER, 1990).

HURON e VIDAL (1979) apresentaram uma proposta que incorpora um modelo de energia livre de Gibbs em excesso (G^E) a uma regra de mistura para EDE. Eles partiram do princípio de que, se uma EDE descreve as propriedades da mistura e do componente puro no estado líquido, na mesma temperatura e pressão do sistema, ela pode ser utilizada no cálculo de G^E . Foi utilizada, para tal, a seguinte relação geral (ABBOTT e VAN NESS, 1982):

$$\frac{G^E}{RT} = \Delta \ln \phi = \ln \phi - \sum_i z_i \ln \phi_i = \sum_i z_i \ln \gamma_i \quad (\text{IV.23})$$

Os autores, fizeram a suposição de que G^E ($P=\infty$), calculado por uma EDE, é igual a G^E calculado por um modelo de coeficiente de atividade. Este procedimento mostrou-se, contudo, inconveniente pois os modelos de coeficiente de atividade representam bem a fase líquida apenas a baixas e moderadas pressões onde seus parâmetros são estimados (HURON e VIDAL, 1979).

Numa tentativa de se contornar este problema, MOLLERUP (1986) sugeriu conectar os parâmetros a e b de uma EDE com modelos de coeficiente de atividade, porém utilizando o limite de pressão nula, o que possibilita utilizar os parâmetros já estimados pela configuração " ϕ - γ ". Inspirados na sugestão de Mollerup, surgiram os trabalhos de HEIDEMANN e KOKAL (1990) e MICHELSEN (1990a) sendo que estes diferem apenas na técnica de extrapolação usada para regiões nas proximidades do ponto crítico e supercríticas. Estas regras de mistura são do tipo implícitas, o que dificulta sua implementação. MICHELSEN (1990b) apresentou uma regra de mistura explícita, que permite o uso direto dos parâmetros tabulados dos modelos de G^E , através de uma aproximação linear. DAHL e MICHELSEN (1990) modificaram a aproximação linear para uma quadrática conhecida como MHV2 (Modified Huron-Vidal Second Order Mixing Rule).

WONG e SANDLER (1992) apresentaram uma regra de mistura na qual iguala-se a energia livre de Helmholtz em excesso (A^E) para pressão infinita calculada através de uma EDE à A^E calculada através de um modelo de coeficiente de atividade. A inconsistência causada pelo limite de pressão infinita mostra-se ausente nesta abordagem, pois A^E é insensível à pressão nas aplicações comumente encontradas da Engenharia Química. Esta regra de mistura satisfaz duas importantes condições de contorno, uma referente aos valores do segundo coeficiente do virial e a outra referente ao limite de pressão infinita.

IV.2.2 Procedimento de Heidemann e Kokal

Pode-se escrever a equação de Peng e Robinson (1976) da seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+c_1b)(v+c_2b)} \quad (\text{IV.24})$$

onde $c_1 = 1 + 2^{0.5}$ e $c_2 = 1 - 2^{0.5}$.

Definindo-se as seguintes variáveis:

$$\alpha = \frac{a}{bRT} \quad \text{e} \quad \xi = \frac{b}{v} \quad (\text{IV.25})$$

que substituídas na equação (IV.24) obtém-se:

$$h(\xi) = \frac{1}{1-\xi} - \frac{\alpha\xi}{(1+c_1\xi)(1+c_2\xi)} \quad (\text{IV.26})$$

$$\text{onde, } h(\xi) = \frac{PV}{RT} \quad (\text{IV.27})$$

Calcula-se:

$$\alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT} \text{ e } \alpha_{\text{limite}} = 1.15 \left[(2 + c_1 + c_2) + 2((c_1 + 1)(c_2 + 1))^{0.5} \right] \quad (\text{IV.28a})$$

Caso α_i seja maior que α_{limite} o estado de referência para i é o de pressão nula e representado pela equação IV.28a, caso contrário o componente está próximo a região crítica ou no estado supercrítico e extrapola-se usando a equação IV.28b.

$$\xi_i = \frac{[-D_1 + (D_1^2 - 4D_2)^{0.5}]}{2D_2}, \text{ onde } D_1 = (c_1 + c_2) - \alpha_i \text{ e } D_2 = c_1 c_2 + \alpha_i \quad (\text{IV.28b})$$

$$\xi_i = 1 + \beta \alpha_i^2 + \delta \alpha_i^3, \text{ onde } \beta = -.030082157186 \text{ e } \delta = .003041741701 \quad (\text{IV.28c})$$

De posse destes valores calcula-se v_i e aplica-se a condição de $Z - \sum_i x_i Z_i = 0$ para se obter valores para a mistura. O próximo passo consiste em se calcular G^E utilizando um modelo de coeficiente de atividade, no caso deste trabalho, o modelo de SCATCHARD e HILDEBRAND (HILDEBRAND *et alli*, 1970) com o termo entrópico de FLORY e HUGGINS (PRAUSNITZ, 1969).

Agora necessita-se calcular ζ , que é obtido resolvendo a equação (IV.29c) através do método de Newton-Raphson. Com ζ conhecido, pode-se calcular α , através do qual se obtém o parâmetro a da equação de Peng e Robinson, com $b = \sum_i x_i b_i$.

$$\eta(\xi) = -\frac{G^E}{RT} + \sum_i x_i \left\{ \alpha_i g_i \xi_i + \ln \left[\frac{(1 - \xi_i)}{\xi_i} \right] + \ln(b_i / b) \right\} \quad (\text{IV.29a})$$

onde,

$$g_i \xi_i = \frac{1}{(c_1 - c_2)} \ln \left(\frac{1 + c_1 \xi_i}{1 + c_2 \xi_i} \right) \quad (\text{IV.29b})$$

$$e, \quad (1 + c_1\xi)(1 + c_2\xi)g \left[1 / (1 - \xi) - \sum_i x_i h_i \right] + \ln(1 / \xi - 1) - \eta(\xi) = 0 \quad (\text{IV.29c})$$

De posse desses valores, resolve-se a equação cúbica, com a qual se obtém o volume da mistura na fase especificada, com temperatura, pressão e composição previamente calculados. O cálculo do coeficiente de fugacidade é feito pela seguinte expressão:

$$\ln \bar{\phi}_i = \ln \left(\frac{v}{v-b} \right) + \frac{b_i}{v-b} - \frac{\alpha b_i v}{[(v + c_1 b)(v + c_2 b)]} - \ln \left(\frac{Pv}{RT} \right) - \left(\frac{b}{v} \right) g \left(\frac{b}{v} \right) \left[\frac{\partial n \alpha}{\partial n_i} \right]_{T,n_j} \quad (\text{IV.30})$$

onde,

$$(b/v)g(b/v) = \ln \left[(1 + c_2 b/v) / (1 + c_1 b/v) \right] / (c_2 - c_1) \quad (\text{IV.31})$$

$$\xi g(\xi) \left[\frac{\partial n \alpha}{\partial n_i} \right]_{T,n_j} = \{ l_i - \ln[(1 - \xi / \xi_i)] \} (1 + h/D) \quad (\text{IV.32})$$

$$l_i = -\ln \gamma_i + \xi_i \alpha_i g_i + \ln \left[(1 - \xi_i / \xi_i) \right] + \ln(b_i / b) - (b_i - b) / b \quad (\text{IV.33})$$

$$D = -h \left[1 + (c_1 c_2 \xi^2 - 1)g \right] + g \left[-1 + 2\xi + (c_1 + c_2 + c_1 c_2) \xi^2 \right] / (1 - \xi)^2 \quad (\text{IV.34})$$

$$h = \sum_i x_i h_i \quad (\text{IV.35})$$

IV.2.3 Procedimento de Wong e Sandler

O procedimento de Wong e Sandler consiste em se obter os parâmetros a e b da equação Peng-Robinson, igualando-se A^E obtida através da equação de estado no limite de pressão infinita com G^E obtido através de um modelo de coeficiente de atividade a pressão finita.

A baixas e moderadas pressões geralmente utilizam-se modelos de G^E . Nestas condições, o termo PV^E é usualmente pequeno, assim a diferença entre A^E e G^E é pequena, além de A^E ser insensível à pressão nos limites usuais das aplicações de equilíbrio líquido-vapor. Basta se observar a identidade:

$$A^E = G^E + PV^E \quad (IV.36)$$

O cálculo de A^E através da equação de Peng-Robinson é realizado através das seguintes equações:

$$A^E(T, P, z) = A_m(T, P, z) - A^{si}(T, P, z) = A_m(T, P, z) - \sum_i z_i A_i(T, P) - RT \sum_i z_i \ln z_i \quad (IV.37)$$

Aplicando-se o limite de pressão infinita na equação de Peng-Robinson vem:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} V_i = b_i \quad \text{e} \quad \lim_{P \rightarrow \infty} V_m = b_m \quad (IV.38)$$

Aplicando as condições acima na equação de Peng-Robinson obtém-se:

$$A_\infty^E = \frac{1}{\sqrt{2}} \ln(\sqrt{2} - 1) \left(\frac{a_m}{b_m} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} \right) \quad (IV.39)$$

Wong e Sandler sugerem que:

$$b_m - \frac{a_m}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (IV.40a)$$

onde,

$$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT}\right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT}\right)}{2} (1 - k_{ij}) \quad (\text{IV.41b})$$

As três últimas equações, com o conhecimento de k_{ij} , definem os parâmetros a e b para a mistura. O cálculo do coeficiente de fugacidade do componente i na mistura é dado por:

$$\begin{aligned} \ln \bar{\phi}_i = & -\ln \left[\frac{P(V - b_m)}{RT} \right] + \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial nb_m}{\partial n_i} \right) \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) \\ & + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{a_m}{b_m RT} \right) \left[\frac{1}{a_m} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i} \right) - \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial nb_m}{\partial n_i} \right) \right] \ln \left[\frac{V + b_m(1 - \sqrt{2})}{V + b_m(1 + \sqrt{2})} \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.42})$$

As derivadas parciais de a_m e b_m são:

$$\frac{\partial nb_m}{\partial n_i} = \frac{1}{(1-D)} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 Q}{\partial n_i} \right) - \frac{Q}{(1-D)^2} \left(1 - \frac{\partial nD}{\partial n_i} \right) \quad (\text{IV.43})$$

e,

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i} \right) = D \frac{\partial nb_m}{\partial n_i} + b_m \frac{\partial nD}{\partial n_i}$$

Tem-se ainda as seguintes derivadas parciais que definem as quantidades Q e D :

$$\left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 Q}{\partial n_i} \right) = 2 \sum_j x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (\text{IV.44})$$

e,

$$\frac{\partial nD}{\partial n_i} = \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{\ln \gamma_i}{\sqrt{2} \ln(\sqrt{2} - 1)}$$

Wong e Sandler sugerem, para uma estimativa do parâmetro k_{ij} , o seguinte procedimento:

1. Utilizando a notação “ ϕ - γ ”, num ponto de composição intermediária ($x_i=0.5$), gera-se um ponto de bolha na temperatura de 298.15 K.

2. Resolve-se a equação (IV.23), cuja única incógnita é o parâmetro k_{ij} , já que agora possui-se T, P e as composições de ambas as fases.

O procedimento sugerido pode gerar inconsistências termodinâmicas pois ao calcular-se $\Delta \ln \phi$, um dos componentes pode não existir como líquido puro na temperatura do sistema em toda faixa de composição, além de no cálculo de k_{ij} necessitar-se rigorosamente de um teste de consistência interna.

IV.2.4 Procedimento de Michelsen

O trabalho de MICHELSEN (1990a) apresenta uma regra implícita:

$$q(\alpha) = \sum_i^n z_i q(\alpha_i) + \frac{g^E}{RT} + \sum_i^n z_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) \quad (\text{IV.45})$$

onde $q(\alpha)$ é dada por:

$$q(\alpha) = -1 - \ln(u-1) - \alpha \ln \left[\frac{u+1+\sqrt{2}}{u+1-\sqrt{2}} \right] \frac{\sqrt{2}}{4} \quad (\text{IV.46})$$

$$u = \frac{1}{2} \left(\alpha - 1 - \sqrt{\alpha^2 - 8\alpha + 8} \right) \quad (\text{IV.47})$$

sendo $u=v/b$ e $\alpha=a/bRT$.

A equação (IV.45) não pode ser usada na avaliação do parâmetro α sob todas as condições, pois, $q(\alpha)$ está definida para $\alpha > 4 + 2\sqrt{2}$. Para se reproduzir o comportamento do modelo de G^E , uma aproximação é feita para $q(\alpha)$, que é substituída na equação (IV.46). DAHL e MICHELSEN sugerem uma aproximação quadrática:

$$q(\alpha) = q_0 + q_1\alpha + q_2\alpha^2 \quad (\text{IV.48})$$

que origina, quando substituída na equação (IV.45):

$$q_2 \left(\alpha_{\text{mist}}^2 - \sum_i^n z_i \alpha_i^2 \right) + q_1 \left(\alpha_{\text{mist}} - \sum_i^n z_i \alpha_i \right) = \frac{g^E}{RT} + \sum_i^n z_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) \quad (\text{IV.49})$$

que é a regra de mistura de Huron Vidal modificada do segundo grau ou MHV2.

Resolvendo-se a equação (IV.49) que é quadrática em α_{mist} e assumindo que $b = \sum_i x_i b_i$,

possui-se o valor do a de mistura. Os valores de q_1 e q_2 são estimados por regressão e os valores recomendados por WONG *et alli* (1995) são: $q_1 = 0.4347$ e $q_2 = 0.003654$.

O uso da regra de mistura MHV2 aplicada à equação de Peng-Robinson (1976) resulta na seguinte expressão para o coeficiente de fugacidade:

$$\ln \bar{\phi}_i = \ln \left(\frac{RT}{P(v-b)} \right) + \left(\frac{1}{(v-b)} - \frac{\alpha v}{(v+c_1b)(v+c_2b)} \right) b - \left(\frac{1}{c_2 - c_1} \right) \ln \left(\frac{v+c_2b}{v+c_1b} \right) \left(\frac{\partial n \alpha}{\partial n_i} \right)_{T,n_j} \quad (\text{IV.50})$$

com a derivada parcial com a composição dada por:

$$\left(\frac{\partial n \alpha}{\partial n_i} \right)_{T,n_j} = \left(\frac{1}{q_1 + 2q_2} \right) \left(q_1 \alpha_i + q_2 (\alpha_{\text{mist}}^2 + \alpha_i) + \ln \gamma_i + \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) + \frac{b_i}{b} - 1 \right) \quad (\text{IV.51})$$

onde $c_1 = 1 + 2^{0.5}$ e $c_2 = 1 - 2^{0.5}$.

IV.3 Predição do equilíbrio de fases

A metodologia aplicada visa à predição do equilíbrio de fases de compostos naturais com dióxido de carbono supercrítico. Cabe lembrar que a atenção dada ao equilíbrio de fases deve-se a através dele poder-se conhecer a composição da fase que escoar pela saída do extrator na etapa da taxa de extração constante que representa aproximadamente 80% do óleo essencial extraído.

Aplicando a definição do coeficiente de fugacidade ao equilíbrio líquido-vapor multicomponentes, obtém-se a respectiva fração molar de um determinado composto na fase vapor ou sua solubilidade:

$$y_i = \frac{\bar{\phi}_i^l x_i}{\phi_i^v}, \quad i = 1, nc \quad (\text{IV.52})$$

O coeficiente de fugacidade é fornecido pela equação de Peng-Robinson (1976). Como visto anteriormente, necessita-se do conhecimento prévio da temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e do fator acêntrico (ω) de cada componente para se avaliar os parâmetros a e b de cada composto. Estes valores, por não estarem disponíveis na literatura, são estimados por métodos de contribuição de grupo; neste trabalho utilizou-se o método de SOMAYAJULU (1988).

A expressão de $\alpha(T, \omega)$, utilizada para o dióxido de carbono, segue a proposta de STRYJEK e VERA (1986):

$$\alpha(T, \omega) = 1 + \left[k_0 + k_1 (1 + T_r^{0.5}) (0.7 - T_r) \right] (1 - T_r^{0.5}) \quad (\text{IV.53})$$

com,

$$k_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (\text{IV.53a})$$

onde k_1 é uma constante específica de cada fluido. Os parâmetros da expressão $\alpha(T, \omega)$ para os compostos naturais foram estimados utilizando-se alguns dados experimentais disponíveis na literatura e gerando-se dados de pressão de vapor pela correlação de PITZER (1961) e ajustando-os segundo a proposta de AZNAR (1991):

$$\alpha(T) = \exp \left[m(1 - T_r)^\Gamma + n(T_r^{-1} - 1) \right] \quad (\text{IV.54})$$

Devido à falha da regra de mistura de van der Waals na descrição dos sistemas da ESC, quando aplicadas sem a utilização de parâmetros ajustáveis, utilizaram-se regras de misturas acopladas com modelos de energia livre em Excesso (A^E e G^E) que na literatura são aplicados a sistemas com apreciáveis desvios da idealidade e altas pressões, fornecendo resultados satisfatórios.

A utilização destas regras de mistura presuppõe o prévio conhecimento de valores de coeficientes de atividade entre todos os possíveis binários do sistema ou, na ausência destes, a possível utilização do método UNIFAC (FREDESLUND *et alli*, 1977). Devido à ausência de grupos específicos para compostos naturais no método UNIFAC, necessitou-se gerar dados para coeficientes de atividade entre todos os binários do sistema através do modelo de SCATCHARD e HILDEBRAND (HILDEBRAND *et alli*, 1970) com o termo entrópico de FLORY e HUGGINS (PRAUSNITZ, 1969). Esta proposta constitui-se num modelo

preditivo e necessita apenas do conhecimento de parâmetros de solubilidade e de volumes molares de líquido puro saturado, possuindo o seguinte equacionamento:

$$\ln \gamma_i = \frac{v_i}{RT} \left(\delta_i - \bar{\delta} \right)^2 + 1 + \ln \Phi - \Phi \quad (\text{IV.55})$$

onde,

$$\bar{\delta} = \sum_k \Phi_k \delta_k \quad \text{e} \quad \Phi_k = \frac{v_k z_k}{\sum_i v_i z_i} \quad (\text{IV.56})$$

Os parâmetros de solubilidade foram calculados através dos dados de pressão de vapor pela equação de ANTOINE (REID *et alli*, 1977) a 298.15 K e os volumes de líquidos saturados pela correlação de RACKETT (REID *et alli*, 1977) a 298.15 K.

Os resultados dos sistemas simulados são apresentados no capítulo VI.

V - MATERIAIS E MÉTODOS

V.1 Introdução

Uma unidade de bancada de extração supercrítica semi-contínua, com leito fixo, foi montada para extração de óleos essenciais de matrizes vegetais utilizando-se dióxido de carbono como solvente. Os experimentos visaram estudar os efeitos das variáveis temperatura e pressão no rendimento do processo. Com as amostras coletadas, realizaram-se análises procurando identificar os compostos extraídos, o que permitiu um estudo sobre a seletividade do dióxido de carbono supercrítico nas diversas condições de operação.

V.1.1 Condições experimentais e justificativa

Os experimentos procuraram investigar efeitos de temperatura e pressão no processo de extração supercrítica do óleo essencial de alecrim. Neste sentido realizaram-se experimentos nas temperaturas de 310.15 e 320.15 K nas pressões de 100, 120, 140 e 160 bar em cada isoterma. Observando-se a FIGURA 6 do capítulo II, pode-se notar que as condições experimentais situam-se próximas a isoterma crítica e abrangem uma razoável área do diagrama, fato este permitido pela variação da pressão em cada isoterma. A permanência às proximidades do ponto crítico devem ser realçadas pois, pequenas variações de temperatura nesta região representam grandes variações de densidade.

V.2 Equipamento

A unidade de bancada, esquematicamente apresentada na FIGURA 9, é basicamente constituída dos seguintes elementos: um cilindro de dióxido de carbono com tubo pescador, um reservatório encamisado para controle do estado físico do solvente, uma bomba de alta pressão, dois banhos termostáticos, um extrator em leito fixo, uma válvula micrométrica e um medidor de vazão.

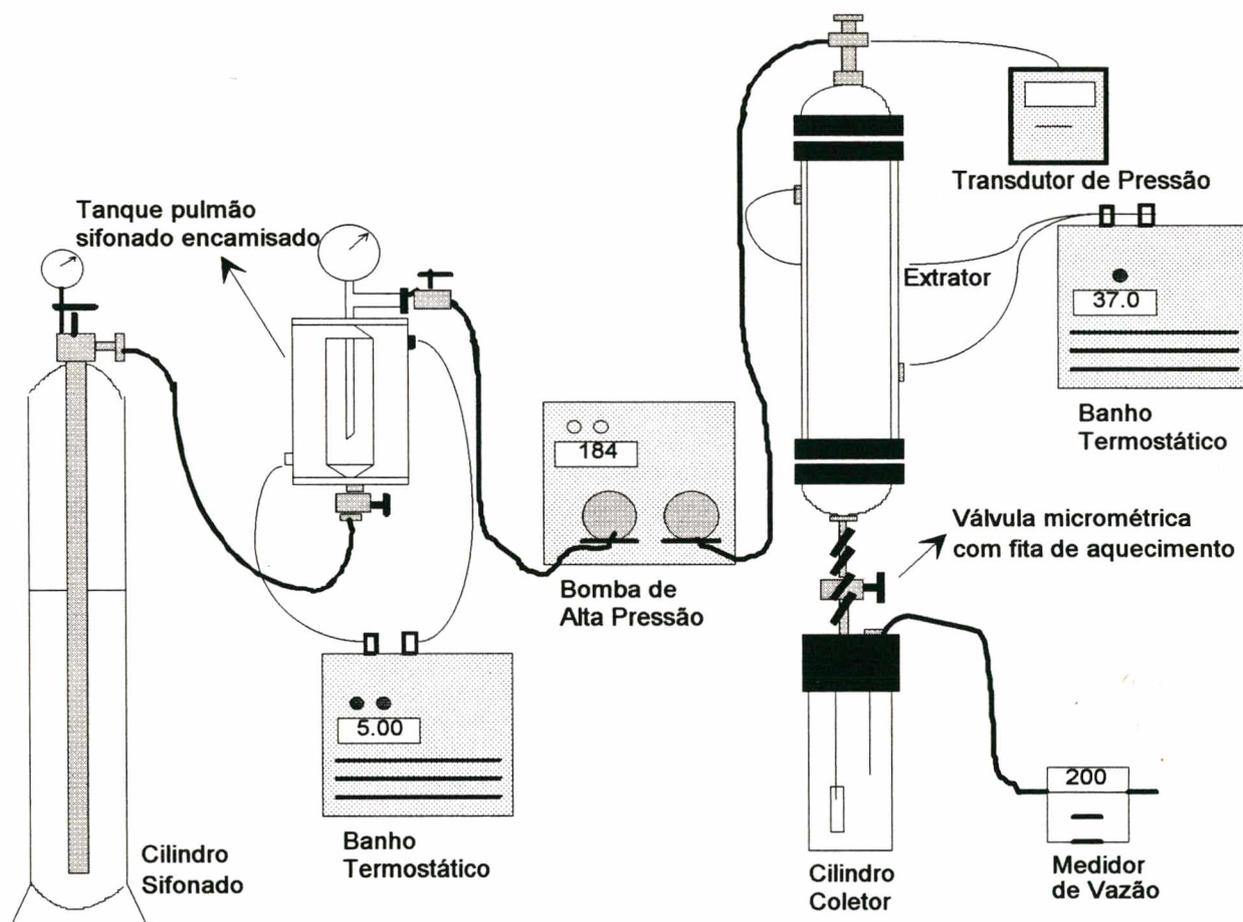


FIGURA 9 - Esquema representativo do equipamento utilizado para extração supercrítica do óleo essencial de alecrim.

O cilindro sifonado com dióxido de carbono (57,14 bar a 294,15 K) foi fornecido pela White Martins e permite a passagem do solvente através de uma válvula reguladora que apresenta dois manômetros que indicam a pressão interna e a pressão de saída. O cilindro é conectado ao tanque pulmão encamisado por uma tubulação de metal flexível de $6,35 \times 10^{-3}$ m (1/4") de diâmetro interno (Marca: Swagelok) através de uma válvula de esfera com três vias (Marca: Whitey, Modelo: SS43XS4). O tanque pulmão encamisado é de aço inox 316L, com tubo pescador e volume de $2,0 \times 10^{-4}$ m³ (200 ml) (Marca: Suprilab). O reservatório é mantido a 281,15 K fazendo-se circular água na camisa por um banho termostático (Marca: Microquímica, Modelo: MQBTZ99-20 com precisão de $\pm 0,1$ K) para assegurar que o solvente estivesse em estado líquido na entrada da bomba.

A pressão do tanque pulmão é medida por um manômetro (Marca: IOPE, calibrado para 98 bar e com precisão de $\pm 0,98$ bar); a saída do reservatório é regulada por uma válvula de esfera (Marca: Whitey, Modelo: SS43S4) conectada a um tubo de aço inox de $1,75 \times 10^{-3}$ m (1/8") de diâmetro por onde escoam o solvente até a bomba de alta pressão (Marca: Constametric/Thermo Separation Products, Modelo 3200 series).

O solvente bombeado escoam por um tubo em aço inox de $8,75 \times 10^{-4}$ m (1/16") de diâmetro o qual se liga a uma válvula de esfera de três vias (Marca: Whitey, Modelo: SS-42XS4). A válvula é conectada ao extrator através de uma conexão em T que permite a passagem do solvente para o extrator e para um tubo em aço inox de $8,75 \times 10^{-4}$ m (1/16") de diâmetro ao qual está conectado um transdutor absoluto de pressão (Marca: SMAR, Modelo: LD301 com precisão de $\pm 0,0012$ MPa), sendo a leitura da pressão efetuada através de um programador portátil (Marca: SMAR, Modelo: HT201).

O extrator é um cilindro encamisado de aço inox 316L com $4,99 \times 10^{-1}$ m de comprimento e $2,1 \times 10^{-2}$ m de diâmetro interno (Marca: Suprilab) e sua temperatura é mantida fazendo-se circular água na camisa por um banho termostático (Marca:

Microquímica, Modelo: MQBTZ99-20 com precisão de $\pm 0,1$ K); as extremidades são rosqueadas para encaixe em uma conexão fêmea e, impedindo a passagem de sólidos nas duas extremidades, existem telas de aço inox de 260 mesh. As conexões fêmeas apresentam na outra extremidade uma redução macho para $6,35 \times 10^{-3}$ m (1/4") de diâmetro onde a linha é montada.

Em seguida ao extrator tem-se uma válvula micrométrica (Marca: Whitey, Modelo: SS-31RS4) que controla o fluxo do solvente e extrato, envolvida por uma fita de aquecimento (Marca: Fisatom, modelo: 5) para evitar o resfriamento excessivo (efeito Joule-Thomson). A válvula micrométrica é conectada a um cilindro coletor de aço inox com entrada para soluto-solvente e saída para solvente. À saída do coletor é conectado um medidor de vazão (Marca: Sierra Instruments Inc., Modelo: 821-1 com precisão de ± 1 cm³/min de dióxido de carbono). O extrato é coletado em tubos de vidro de 9 ml colocados no interior do cilindro coletor. Apresentam-se as FIGURAS 10, 11 e 12 para uma melhor visualização da unidade de bancada .

V.3 Matéria prima

A matéria prima utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa Duas Rodas Industrial Ltda, em estado já seco. Esta matéria prima foi primeiramente moída, em seguida peneirada com peneiras vibratórias (Marca: Produtest) em mesh de 20 a 32. A matéria prima selecionada no peneiramento foi armazenada em recipientes plásticos e mantida refrigerada à 278,15K evitando assim uma possível oxidação ou ação prejudicial de agentes externos na matriz vegetal.



FIGURA 10 - Vista parcial da unidade de bancada

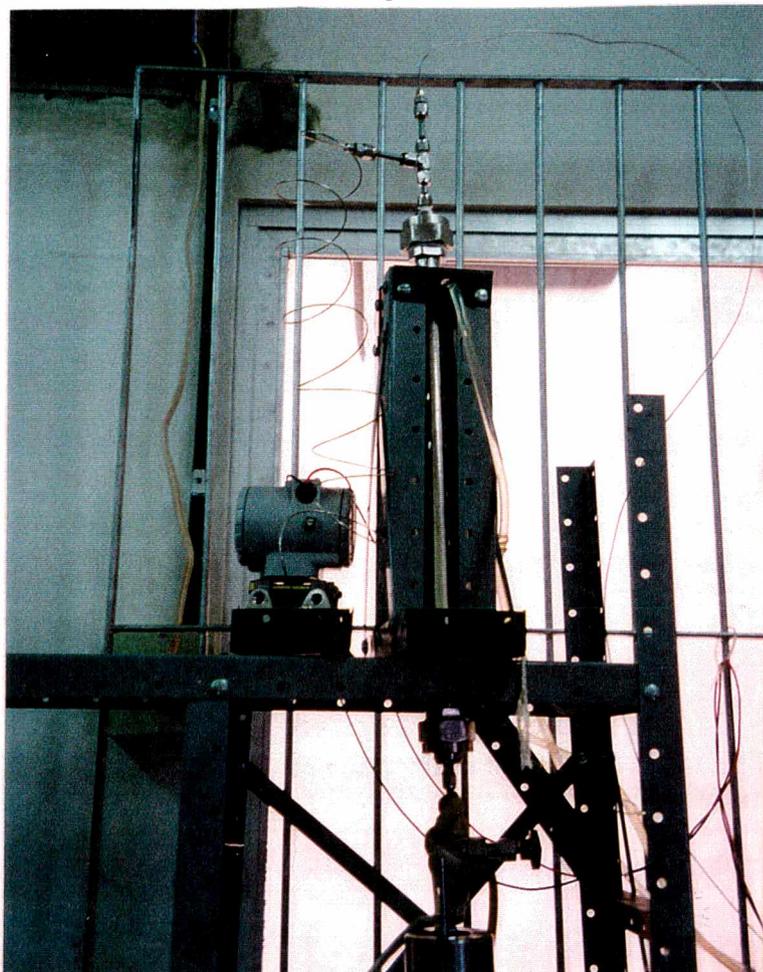


FIGURA 11 - Esquema do extrator

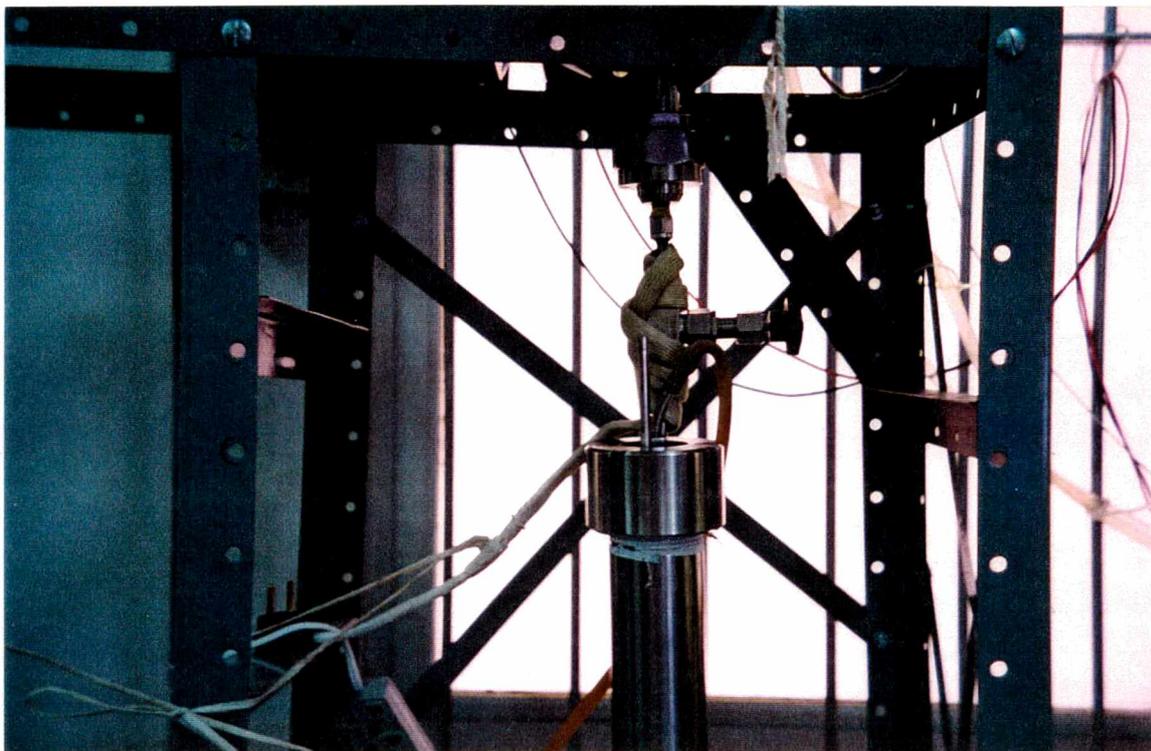


FIGURA 12 - Detalhe da zona de coleta do óleo

V.4 Procedimento experimental

Antecedendo o início do experimento é necessário que a temperatura do reservatório pulmão e do extrator estejam em seus valores pré-estabelecidos. O extrator é carregado manualmente, utilizando-se uma pequena pá. A matéria prima é colocada em porções dentro do extrator e a cada quatro porções um peso é solto em queda livre no interior do extrator garantindo assim um empacotamento semelhante em todos experimentos.

Fecha-se o extrator e aciona-se a bomba de alta pressão permitindo o fluxo de solvente em direção ao extrator. O monitoramento da pressão do sistema é feito através do transdutor absoluto de pressão previamente ligado. Quando a pressão de operação é atingida, fecha-se a válvula de três vias no topo do extrator e mantém-se por uma hora e quinze minutos a temperatura e pressão constantes, objetivando o alcance do equilíbrio termodinâmico. Este procedimento preparatório dos experimentos consome em torno de duas horas e trinta minutos.

A partida do experimento é dada reacionando a bomba de alta pressão, abrindo-se a válvula de três vias e finalmente abrindo-se a válvula micrométrica. Em tempos pré-estabelecidos fecha-se a válvula micrométrica, a válvula de três vias na cabeça do extrator e a bomba é colocada em "standby". O cilindro coletor é aberto, recolhe-se o tubo coletor de vidro previamente tarado e quantifica-se a massa de extrato obtida até então. Devido à excelente performance da bomba de alta pressão, a vazão mantém-se com oscilações na ordem de 2 a 3% do valor estabelecido após a abertura e a respectiva estabilização da mesma.

V.5 Determinação da densidade do sólido

A densidade do sólido é determinada utilizando-se o método do picnômetro, através de um balão volumétrico de 100 ml devidamente aferido a 293,15K. Utilizando-se um balão volumétrico devidamente limpo e seco de massa m_1 , adiciona-se cuidadosamente uma certa massa de sólidos (m_s), determinando-se a seguir o peso total $m_2 = m_1 + m_s$; em seguida adiciona-se uma massa de água (m_a) destilada ao balão até, aproximadamente, 70% de sua capacidade, agitando-se o recipiente em movimentos circulares até que todo ar que eventualmente se encontre nos poros dos sólidos possa sair. Assim, o volume do balão é completado com o líquido até a marca de aferição do mesmo e seu novo peso, $m_3 = m_1 + m_s + m_a$, é determinado. A densidade do sólido pode então ser calculada por:

$$d_s = \frac{m_2 - m_1}{(m_2 + M) - m_3} \quad (\text{V.1})$$

onde: M = massa específica da água (293,15 K) vezes 100

V.6 Determinação da porosidade do leito

A porosidade do leito é determinada através do método via seca no qual utiliza-se uma proveta limpa, seca, com a melhor precisão possível e com o diâmetro o mais próximo possível do diâmetro do leito do extrator. Determina-se seu peso m_1 ; a amostra de sólidos é colocada na proveta, nivelando-se a superfície superior e anota-se então o volume lido na proveta. O procedimento de empacotamento da amostra de sólidos na proveta é o mesmo

mencionado para encher o extrator. O conjunto proveta e sólido é pesado, determinado-se a massa m_2 . De posse da densidade do sólido, calcula-se a porosidade pela seguinte equação:

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{m_2 - m_1}{V \cdot \rho_s} \right) \quad (\text{V.2})$$

V.7 Determinação da densidade do solvente

Foi utilizada uma equação de estado específica para o dióxido de carbono, descrita em ANGUS (1976), a saber:

$$Z = 1 + \omega \sum_{i=0}^9 \sum_{j=0}^6 b_{ij} (\tau - 1)^j (\omega - 1)^i \quad (\text{V.3})$$

onde: $\omega = \rho/\rho_1$ e $\tau = T_1/T$; $\rho_1 = 0.01063 \text{ mol/cm}^3$ e $T_1 = 304.2 \text{ K}$. Os parâmetros b_{ij} são listados no APÊNDICE A.

V.8 Procedimento analítico

Neste trabalho empregou-se a cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas (HGRC-MS). Utilizou-se um cromatógrafo (HP-5890) acoplado ao detector seletivo de massas (MSD, HP-5970, Hewlett Packard, Palo Alto CA, USA), no modo impacto eletrônico (70 eV), a coluna (HP-1-25), de 25 metros de comprimento por 0.2 milímetros de diâmetro interno e 0.3 micrometros de espessura da fase estacionária (100% polimetilsiloxano, “cross-linked”). As amostras foram injetadas no modo “split”

(razão de "split" 1:30), dissolvidas em uma quantidade apropriada de tricloreto de metila (CHCl_3). A temperatura do injetor foi de 280°C e a da interface de 280°C . A programação da temperatura da coluna foi de 60°C (mantida por 2 minutos) até 280°C (mantida por 15 minutos), à razão de $6^\circ\text{C}/\text{min}$. O gás de arraste foi o hidrogênio, à velocidade linear aproximada de 40 cm/seg. A varredura do espectrômetro de massas foi entre 50 e 500 u.m.a. (unidade de massa atômica). Os dados obtidos no MSD foram processados numa CPU HP-7946/HP-9000-300 (Hewlett Packard) (VILLEGAS, 1995).

Os cromatogramas juntamente com os prováveis compostos identificados são apresentados no APÊNDICE E.

VI-RESULTADOS E DISCUSSÃO

VI.1 Introdução

Objetivando estudar a influência das variáveis temperatura e pressão na solubilidade do óleo essencial de Alecrim, foram realizados experimentos com dióxido de carbono em condições supercríticas nas temperaturas de 310.15 e 320.15 K nas pressões de 100, 120, 140 e 160 bar em cada isoterma. Cada experimento consumiu em média 15 horas incluindo: carga do extrator, estabilização da temperatura do extrator e tanque pulmão, tempo para alcance do equilíbrio termodinâmico, obtenção dos dados experimentais, limpeza do extrator e esvaziamento da linha.

Desta maneira a análise dos resultados ficou baseada nos experimentos listados na TABELA 7, que apresenta as condições de operação (temperatura e pressão), a vazão média de solvente em cada experimento, o tempo de extração e o rendimento (massa de óleo extraído por massa total da amostra). O APÊNDICE B apresenta todas as condições experimentais de cada experimento.

TABELA 7 - Condições experimentais e rendimentos obtidos

Corrida	Temperatura (K)	Pressão (bar)	Vazão(cm ³ /min)	rendimento %
1	310,15	100,0	223,1	0.574
2	310,15	100,0	243,1	0.627
3	310,15	120,0	204,0	0.780
4	310,15	120,0	194,0	0.788
5	310,15	140,0	208,0	0.770
6	310,15	160,0	209,0	0.643
7	320,15	100,0	208,0	0.309
8	320,15	100,0	209,0	0.297
9	320,15	120,0	192,0	0.517
10	320,15	120,0	209,0	0.422
11	320,15	140,0	179,0	0.588
12	320,15	140,0	190,0	0.673
13	320,15	160,0	209,0	0.870

VI.2 Densidade do solvente

Para calcular a densidade do solvente utilizou-se a equação proposta por ANGUS *et alli* (1976) apresentada no item V.7 do Capítulo V. Os resultados obtidos para a densidade do dióxido de carbono nas condições experimentais utilizadas neste trabalho são apresentados na TABELA 8.

TABELA 8 - Densidade do dióxido de carbono nas diversas condições experimentais

Temperatura reduzida	Pressão reduzida	Densidade reduzida
1.02	1.37	1.47
1.02	1.65	1.60
1.02	1.92	1.68
1.02	2.20	1.75
1.05	1.37	0.96
1.05	1.65	1.35
1.05	1.92	1.50
1.05	2.20	1.60

VI.3 Densidade do sólido e porosidade do leito

Utilizando os procedimentos descritos nos itens V.5 e V.6 do Capítulo V, calculou-se a porosidade e densidade do leito na granulometria de 20 a 32 Mesh, que apresentaram os seguintes valores:

$$\text{Porosidade} = 0.5573$$

$$\text{Massa Específica (g/cm}^3\text{)} = 0.4896$$

VI.4 Curvas de extração e variação de parâmetros importantes

Os dados experimentais e as condições experimentais de cada corrida são apresentados no APÊNDICE B. Em cada corrida eram medidos massa de extrato, tempo e massa de solvente. Esses resultados podem ser apresentados graficamente na forma de curvas de extração, como as curvas típicas de extração mostradas nas FIGURAS 13 E 14.

O comportamento descrito pelas curvas é semelhante as curvas encontradas na literatura, ou seja, no início apresenta uma etapa linear, seguida de uma etapa decrescente e finalmente uma etapa de taxa nula de extração.

VI.4.1 Determinação da solubilidade experimental do óleo de alecrim

Das curvas de extração, pode-se obter uma estimativa da solubilidade do óleo de alecrim no dióxido de carbono, como indicado na FIGURA 7 do capítulo II. Analisando-se as curvas de extração experimentais apresentadas nas FIGURAS 13 e 14, nota-se um comportamento linear que inicia-se na origem e prolonga-se até que cerca de 80% do rendimento seja alcançado. Conclui-se que o extrato recolhido neste período encontra-se saturado de solvente e óleo, assim tem-se que a solubilidade pode ser obtida desta etapa da curva de extração.

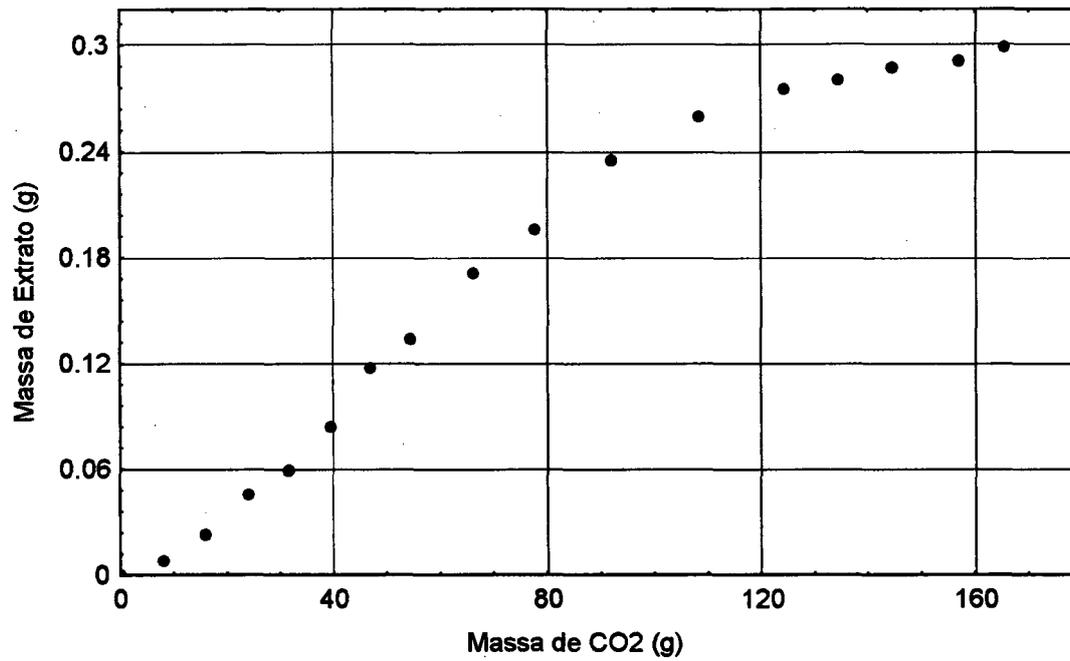


FIGURA 13- Curva típica de extração (óleo essencial de Alecrim) em $T=310.15$ K e $P=120$ bar

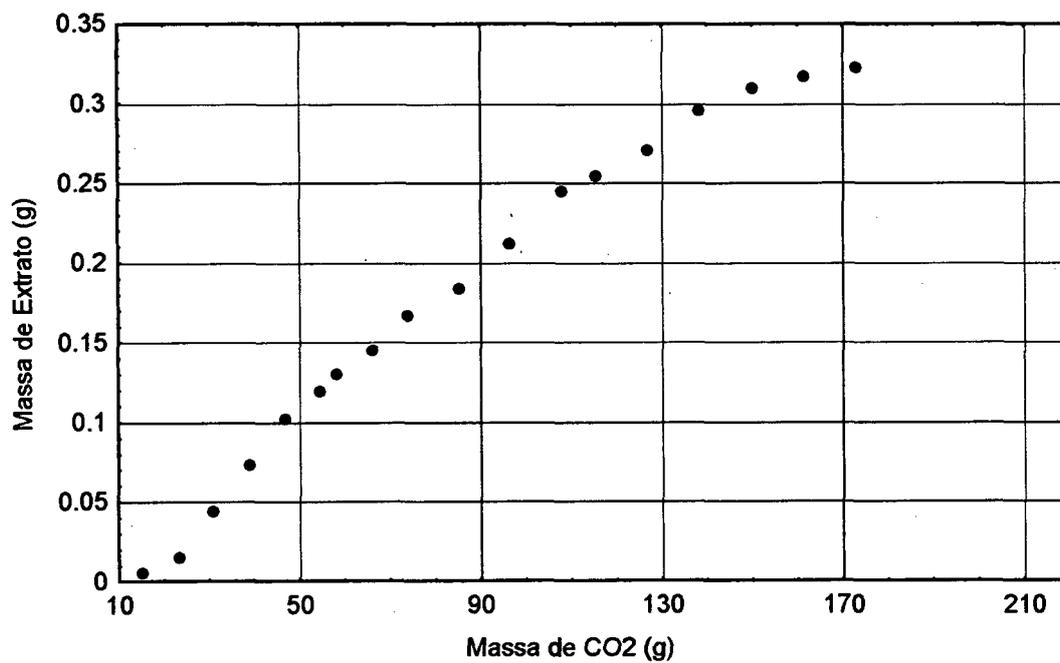


FIGURA 14 - Curva típica de extração (óleo essencial de Alecrim) em $T=310.15$ K e $P=140$ bar

O procedimento para determinação da solubilidade foi o uso de pontos experimentais correspondentes até 60% do rendimento para todos experimentos. Utilizou-se um ajuste por mínimos quadrados para se estimar o valor da solubilidade, considerando-se que a relação massa de extrato por massa de solvente neste período é linear e a solubilidade é dada pelo coeficiente angular da reta estimado.

Devido à solubilidade ser função de temperatura e pressão, apresentam-se, na TABELA 9, os valores médios obtidos nos experimentos.

TABELA 9 - Solubilidade do óleo essencial de alecrim em CO₂

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Solubilidade x 10 ³ (g óleo/g CO ₂)
310.15	100	1.750
310.15	120	2.450
310.15	140	2.150
310.15	160	2.000
320.15	100	0.535
320.15	120	1.280
320.15	140	2.400
320.15	160	2.800

VI.4.2 Modelagem Matemática do processo de extração supercrítica

Os modelos de transferência de massa como pode-se observar da TABELA 6 do capítulo IV, podem ser divididos em dois diferentes grupos:

1. Modelos em que se considera a resistência à transferência de massa na fase fluida, estes normalmente aplicados na modelagem da ESC de óleos essenciais, especiarias e alguns extratos.

2. Modelos em que se considera a resistência à transferência de massa na fase sólida com aplicações na modelagem da ESC de cafeína, hidrocarbonetos tóxicos e regeneração de carvão ativado.

O modelo apresentado por SOVOVÁ (1994) incorpora estes dois tipos de resistência à transferência de massa, através da utilização de dois coeficientes de transferência de massa em diferentes expressões semi-empíricas para as taxas que regulam o processo de extração.

Como pode ser observado nas FIGURAS de 15 a 22, o modelo é capaz de representar de forma apropriada as curvas de extração do óleo de alecrim em toda sua extensão. Os dados de cada experimento foram utilizados no algoritmo de MARQUARDT (1963) visando a estimativa dos parâmetros K_{fa0} e K_{sa0} . Observa-se que estes parâmetros possuem diferentes valores numéricos para cada condição experimental, valores estes que concordam em ordem de grandeza com os apresentados na literatura por LEE *et alli* (1986), LACK (1985), SOVOVÁ *et alli* (1994) e COELHO *et alli* (1995). O modelo apresenta grande sensibilidade aos parâmetros o que impediu apresentar valores médios que fossem capaz de reproduzir as mesmas condições simuladas com os parâmetros estimados.

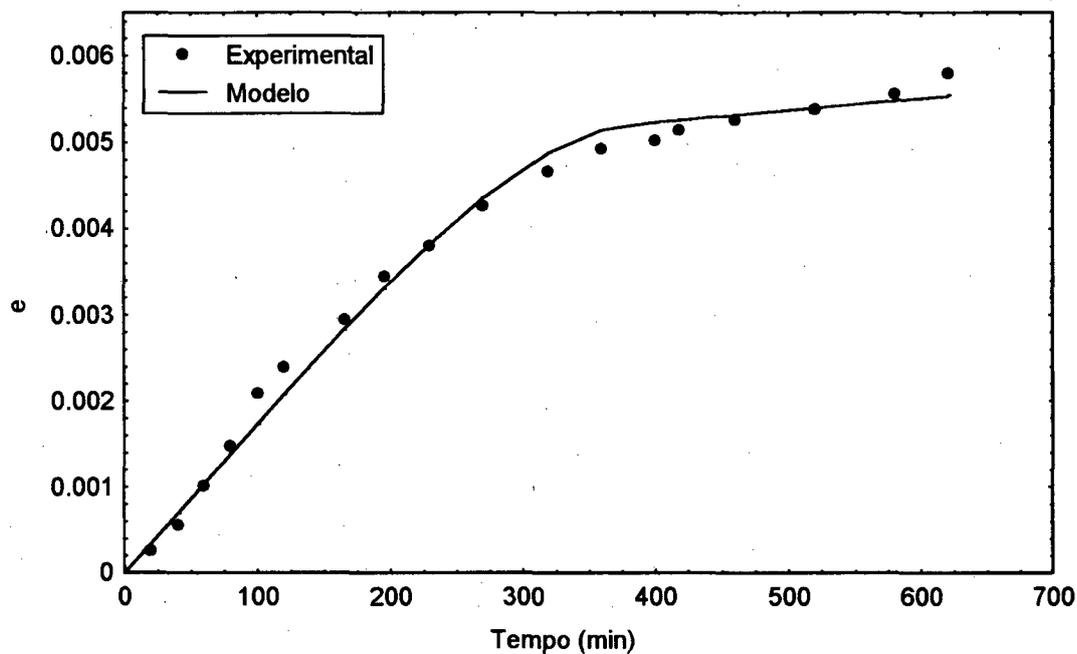


FIGURA 15 - Curva experimental e predita pelo modelo ($K_{fa_0} = 0.008366 \text{ min}^{-1}$ e $K_{sa_0} = 0.000074 \text{ min}^{-1}$) em $T=310.15 \text{ K}$ e $P=100 \text{ bar}$

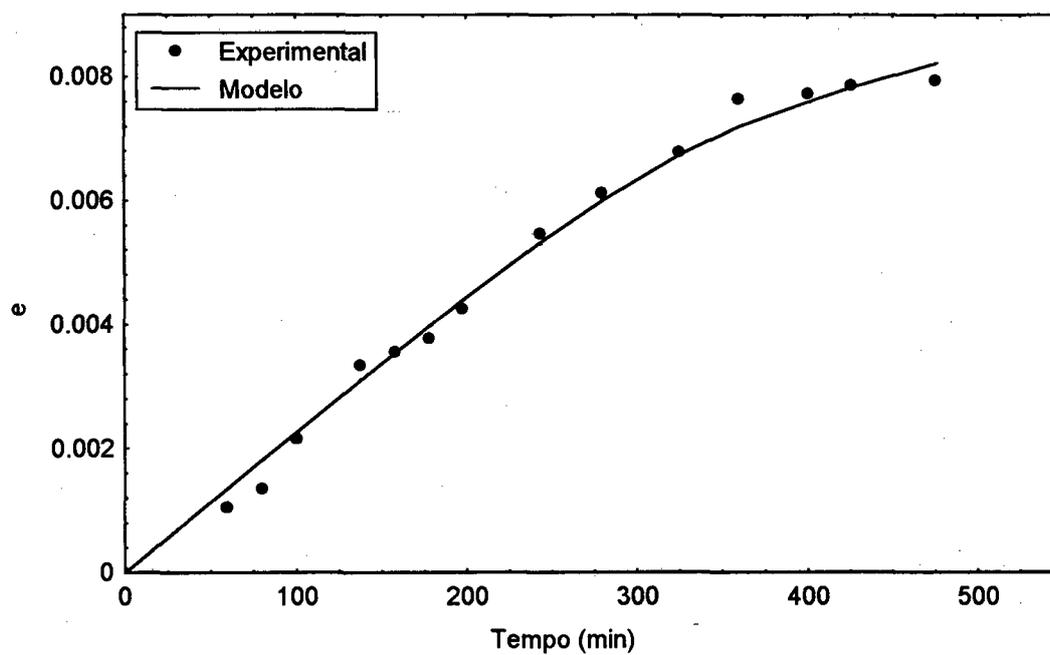


FIGURA 16 - Curva experimental e predita pelo modelo ($K_{fa_0} = 0.01147 \text{ min}^{-1}$ e $K_{sa_0} = 0.002189 \text{ min}^{-1}$) em $T=310.15 \text{ K}$ e $P=120 \text{ bar}$

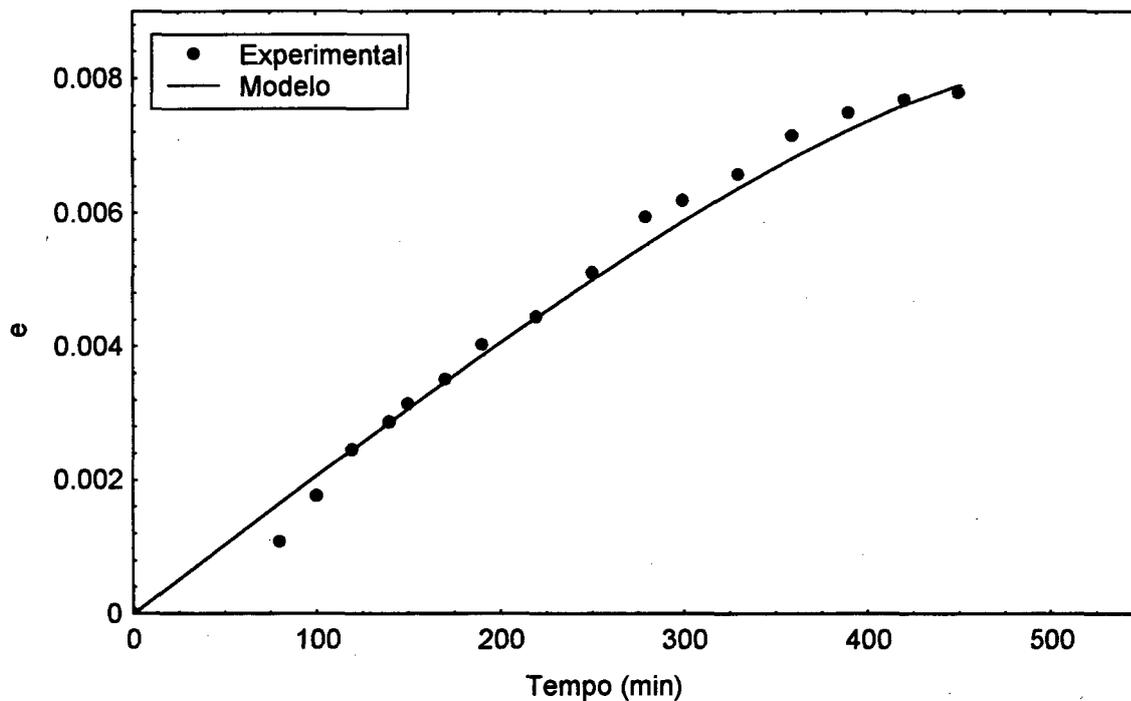


FIGURA 17 - Curva experimental e predita pelo modelo ($K_{fa_0} = 0.00873 \text{ min}^{-1}$ e $K_{sa_0} = 0.00264 \text{ min}^{-1}$) em $T=310.15 \text{ K}$ e $P=140 \text{ bar}$

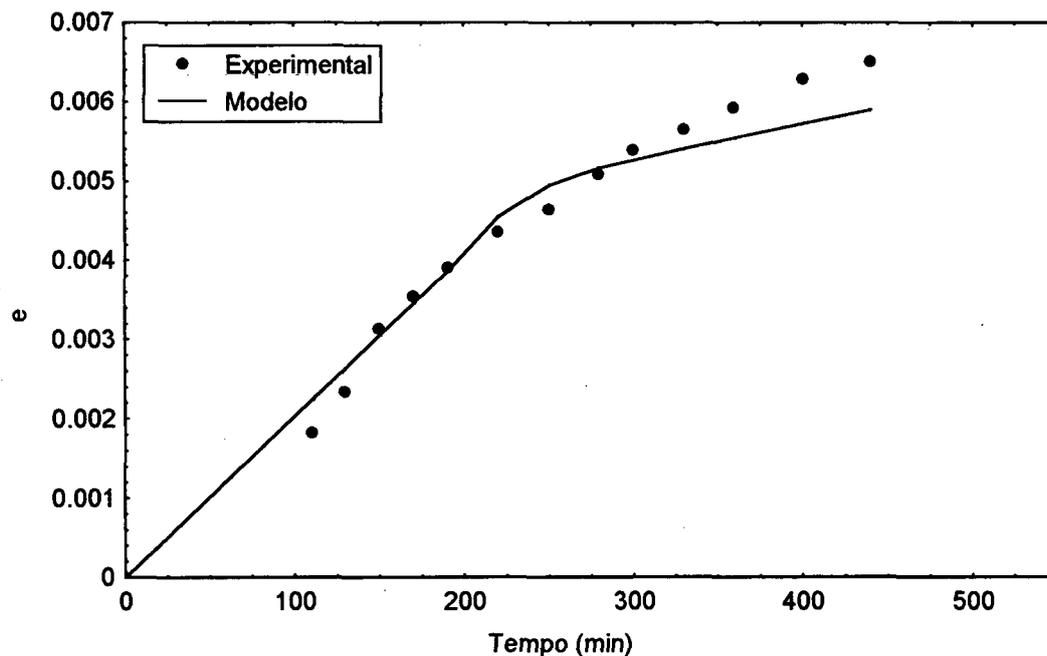


FIGURA 18 - Curva experimental e predita pelo modelo ($K_{fa_0} = 8.4 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}$ e $K_{sa_0} = 0.00045 \text{ min}^{-1}$) em $T=310.15 \text{ K}$ e $P=160 \text{ bar}$

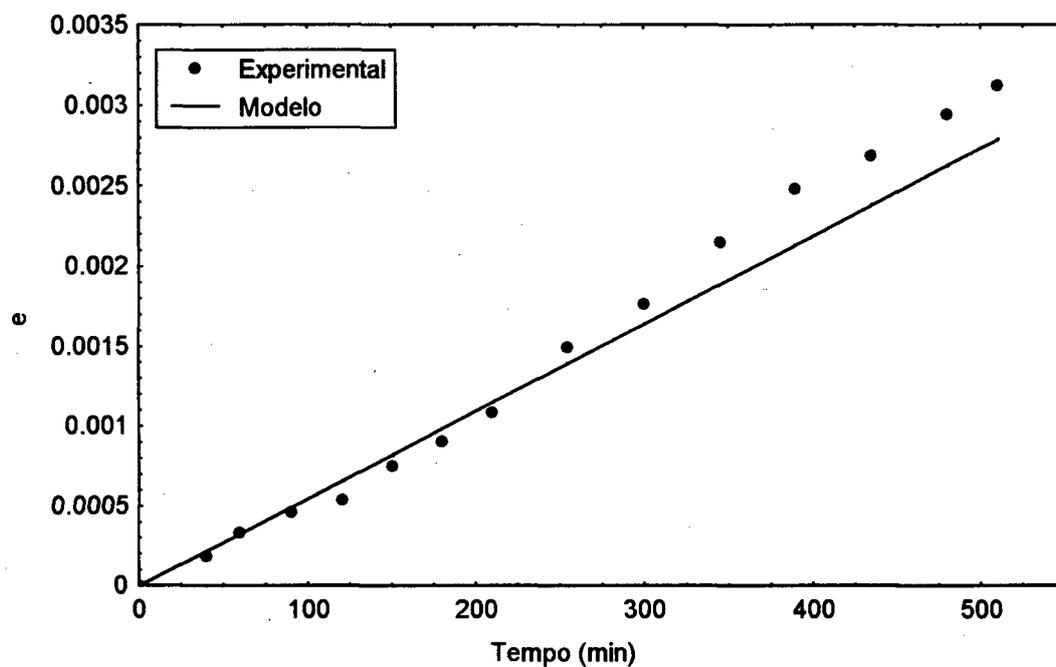


FIGURA 19 - Curva experimental e predita pelo modelo ($K_{fa_0} = 0.0225 \text{ min}^{-1}$ e $K_{sa_0} = 0.0109 \text{ min}^{-1}$) em $T=320.15 \text{ K}$ e $P=100 \text{ bar}$

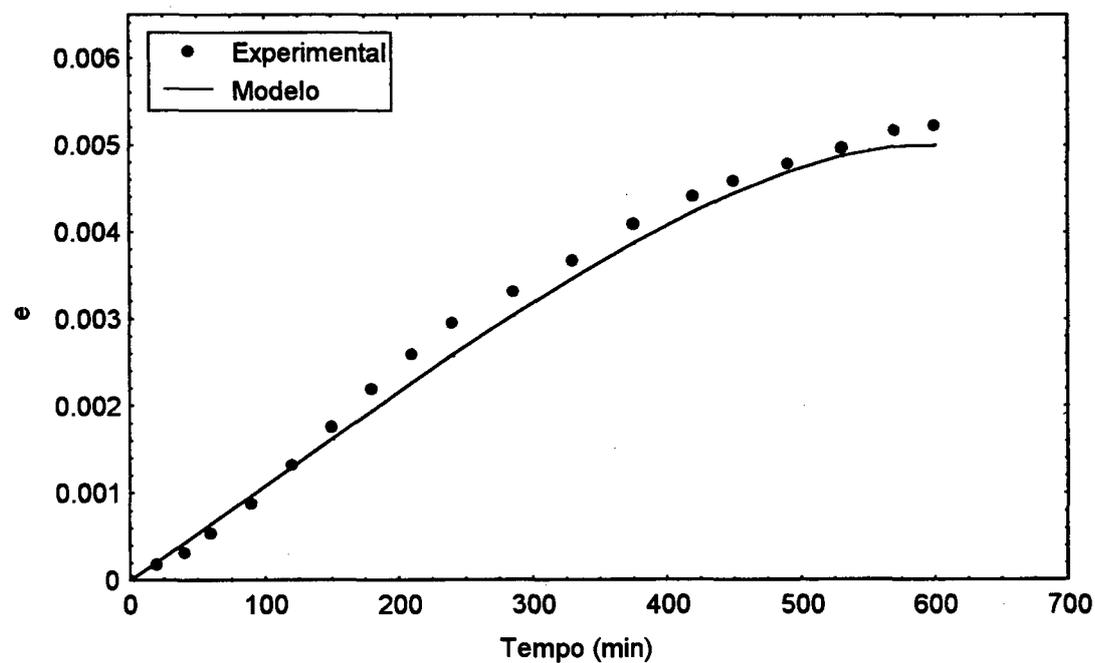


FIGURA 20 - Curva experimental e predita pelo modelo ($K_{fa_0} = 0.0078 \text{ min}^{-1}$ e $K_{sa_0} = 1.0 \times 10^{-15} \text{ min}^{-1}$) em $T=320.15 \text{ K}$ e $P=120 \text{ bar}$

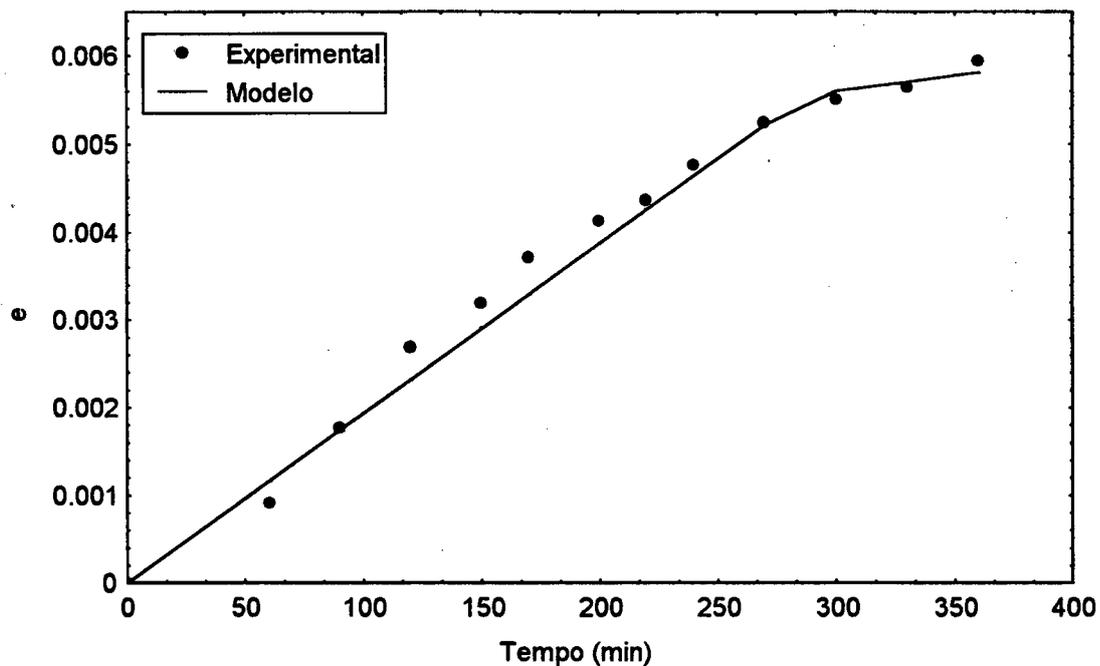


FIGURA 21 - Curva experimental e predita pelo modelo ($K_{fa_0} = 0.088 \text{ min}^{-1}$ e $K_{sa_0} = 0.000402 \text{ min}^{-1}$) em $T=320.15 \text{ K}$ e $P=140 \text{ bar}$

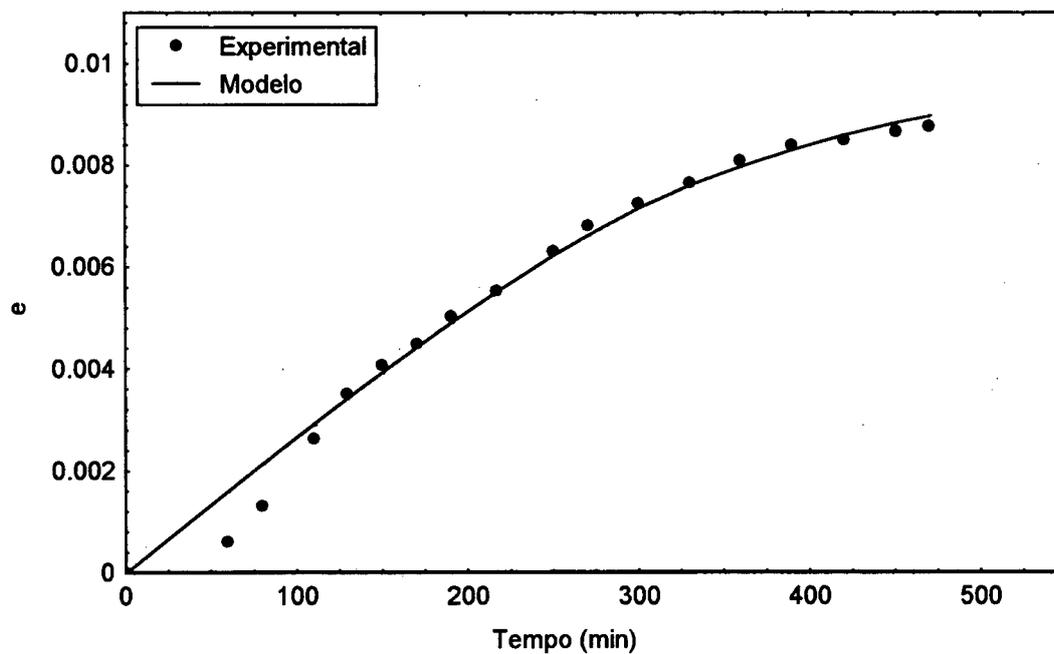


FIGURA 22 - Curva experimental e predita pelo modelo ($K_{fa_0} = 0.00863 \text{ min}^{-1}$ e $K_{sa_0} = 0.00327 \text{ min}^{-1}$) em $T=320.15 \text{ K}$ e $P=160 \text{ bar}$

VI.4.3 Efeito da temperatura e pressão na solubilidade

Observando-se as duas isotermas da FIGURA 23, nota-se que a solubilidade é fortemente dependente da densidade do solvente até aproximadamente 130 bar. Isto é plausível pois, nas proximidades do ponto crítico, pequenas variações de temperatura ocasionam grandes variações de densidade, sendo este o efeito predominante. Nota-se porém que a medida que se afasta desta região as isotermas tendem a se aproximar, minimizando as diferenças entre densidades e inicia-se a predominância do efeito de pressão de vapor através da temperatura.

A diminuição da solubilidade com o aumento da pressão pode-se explicar através da constante dielétrica do solvente que é um indicador de polaridade. A baixas pressões o dióxido de carbono é uma molécula linear, porém a medida que a pressão aumenta é detectada uma significativa mudança em sua constante dielétrica. Esta mudança altera a polaridade do solvente podendo induzir uma diminuição na solubilidade uma vez que o solvente pode ter afinidade com compostos que existam em menor quantidade no óleo essencial de alecrim. (MARENTIS, 1982).

VI.4.4 Crossover

A FIGURA 23 mostra que a solubilidade do óleo essencial de Alecrim nas duas isotermas iguala-se aproximadamente entre 120 e 140 bar. Este fenômeno é conhecido como “crossover”, sendo indicativo da competição entre temperatura e pressão (densidade) na

solubilidade. O ponto de “crossover” é de fundamental importância no projeto de uma unidade de ESC, pois seu desconhecimento pode levar ao aumento nos custos de bombeamento, manutenção e a um dimensionamento inadequado dos equipamentos de uma planta de ESC. Os parâmetros do projeto estão diretamente relacionados ao conhecimento da solubilidade e, portanto, das condições de operação.

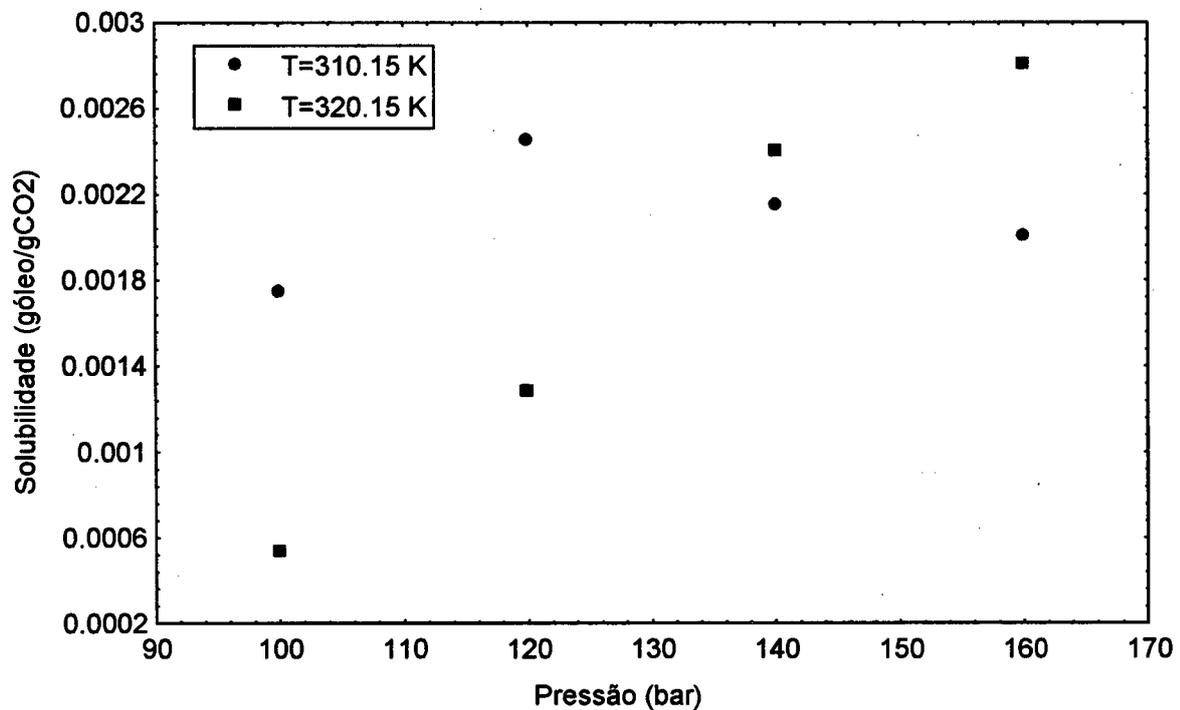


FIGURA 23 - Efeito da competição Temperatura x Pressão (densidade) na solubilidade do óleo essencial de alecrim em dióxido de carbono supercrítico

VI.5 Análises cromatográficas

As TABELAS 11 a 18 apresentam os compostos identificados nas análises dos extratos, cujos espectros de massa encontram-se nas páginas numeradas entre parênteses junto a identificação, onde se tem: o tempo de retenção em minutos (T.R.), o peso molecular em gramas por mol (P.M.) e a fração mássica no extrato (F.M.). Vê-se que a manipulação da pressão numa mesma isoterma permite extrair grupos de compostos seletivamente (COELHO *et alli*, 1996).

Apenas visando facilitar a análise dos resultados obtidos pela análise cromatográfica, considerou-se como F1 os compostos que possuem peso molecular entre 100 e 200 g/gmol, F2 como os compostos entre 200 e 320 g/gmol e F3 entre 320 e 450 g/gmol.

As FIGURAS 24 e 25 apresentam comparações em diferentes condições experimentais, mas com densidades reduzidas em aproximadamente 1.5 e 1.6, respectivamente. Esta igualdade permite-nos inferir sobre o efeito de temperatura; nota-se que em elevadas densidades a fração F1 ou os "leves" são solubilizados em maiores porcentagem na maior temperatura, devido às diferenças de pressão de vapor das frações.

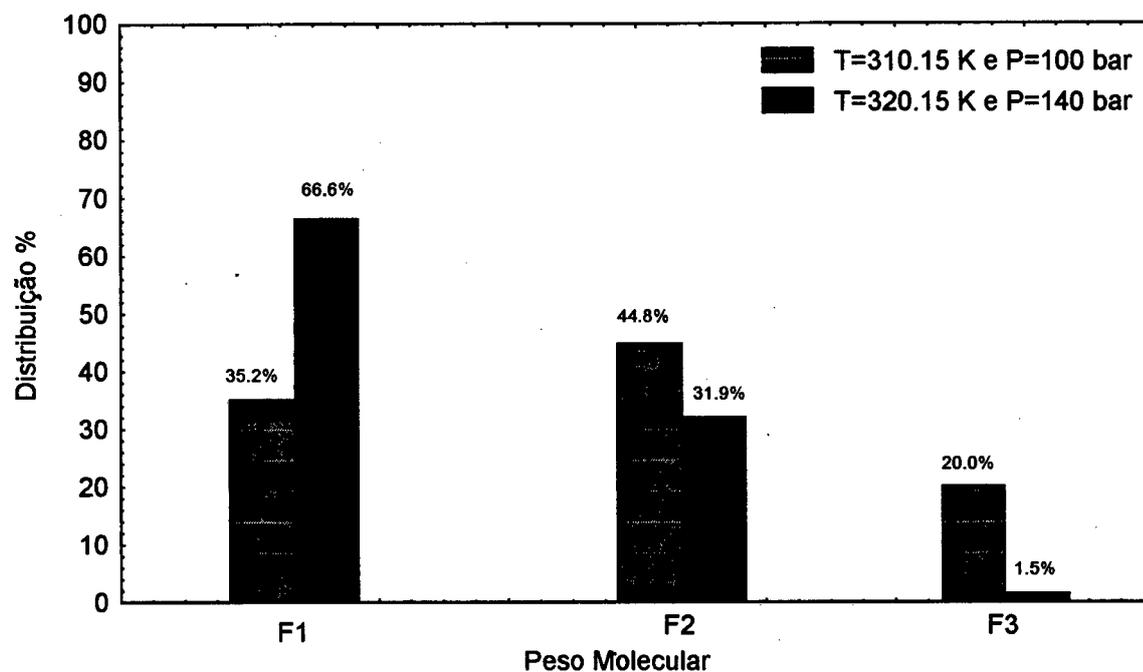


FIGURA 24- Efeito de temperatura nas distribuições dos compostos dos extratos obtidos na ESC em $\rho_R \cong 1.50$

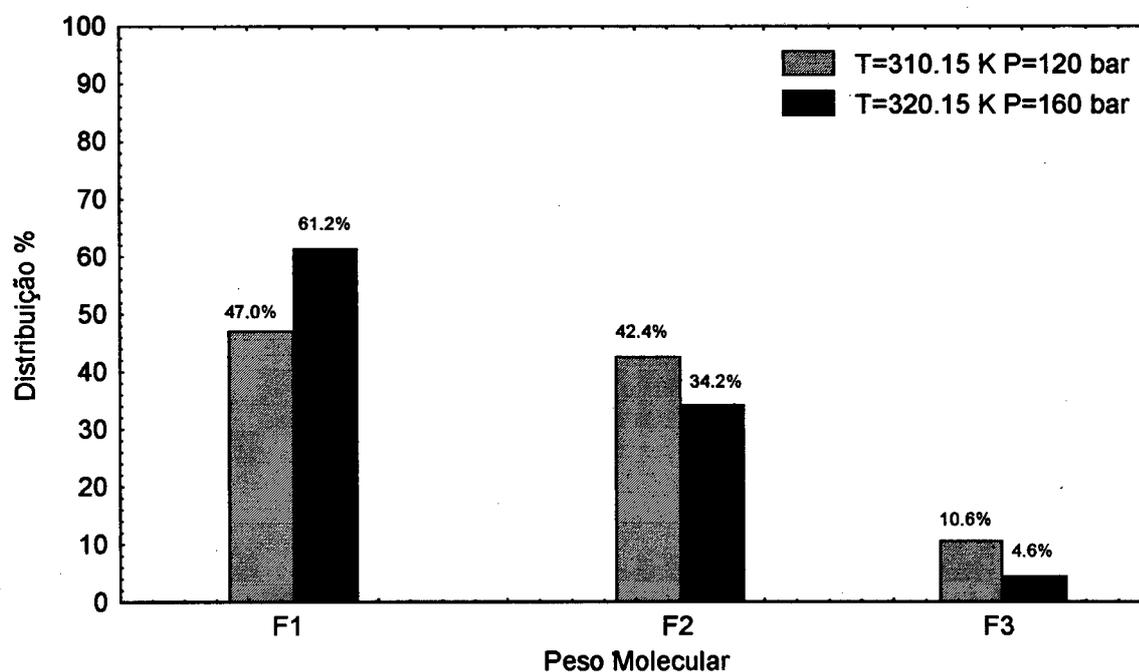


FIGURA 25 Efeito de temperatura nas distribuições dos compostos dos extratos obtidos na ESC em $\rho_R \cong 1.60$

Observando-se as FIGURAS 26 e 27 pode-se visualizar o efeito da densidade numa mesma isoterma. Nota-se que o aumento da densidade propicia uma maior solubilização de compostos na fração F1 até 140 bar porém, a partir desta mostra-se que existe uma tendência em se solubilizar compostos de F2 diminuindo relativamente F1 a 160 bar . Uma possível explicação seria que o CO₂ por ser uma molécula “pequena” com o aumento de densidade prioriza a solubilização de compostos mais pesados em detrimento de se solubilizar menos os compostos “leves”.

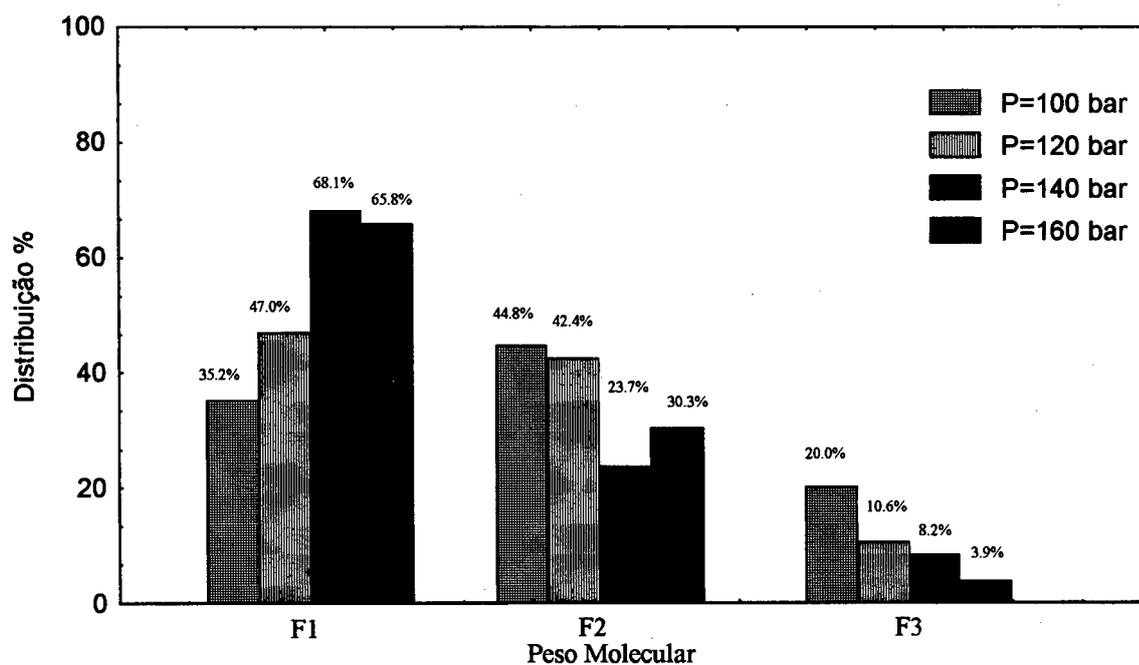


FIGURA 26 - Efeito do aumento da densidade na distribuição de compostos obtidos na ESC a T = 310.15 K

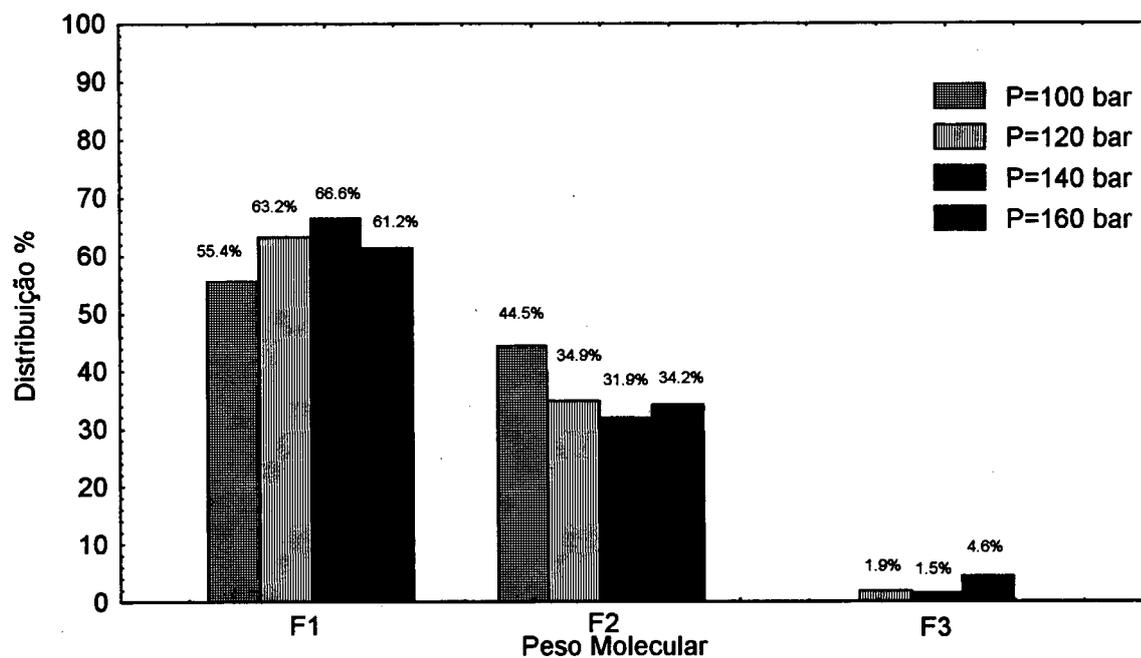


FIGURA 27 - Efeito do aumento da densidade na distribuição de compostos obtidos na ESC a $T = 320.15 \text{ K}$

A FIGURA 27 apresenta a distribuição dos derivados oxigenados dos terpenos nas duas isotermas, salienta-se que este derivados oxigenados possuem um maior valor odorizante e saborizante, relativamente a seus hidrocarbonetos terpênicos .

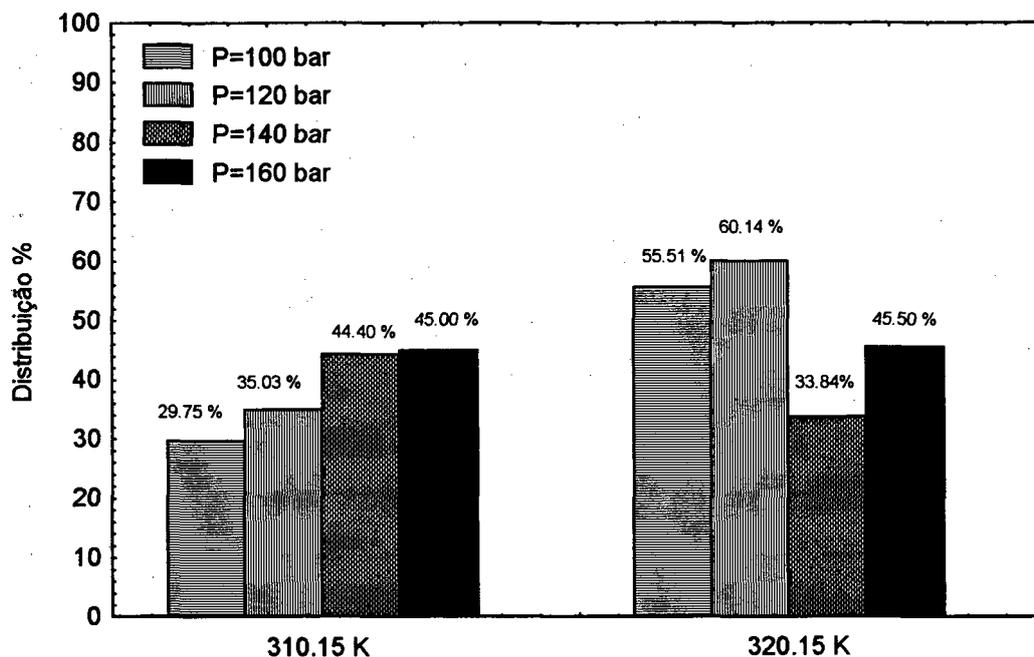


FIGURA 28 - Efeito da densidade na distribuição dos derivados oxigenados de terpenos nas frações do extrato obtido pela ESC a $T = 310.15 \text{ K}$ e $T = 320.15 \text{ K}$

O método utilizado nas análises apresenta a limitação de não permitir detectar diretamente a fração mássica respectiva de cada composto no extrato, porém através da corrente iônica total (TIC), que é apresentada nos cromatogramas no APÊNDICE E, é possível fazer-se uma aproximação razoável destes números. Apresenta-se a seguir os resultados das análises de acordo com a TABELA 10, sendo que os espectros de massa estão no Apêndice E.

TABELA 10 - Identificação dos cromatogramas

Tubo	Temperatura (K)	Pressão (bar)
2	310.15	100
3	310.15	120
8	310.15	140
7	310.15	160
4	320.15	100
6	320.15	120
10	320.15	140
9	320.15	160

TABELA 11 - Compostos identificados noTubo 2

Pico	T. R. (min)	P.M.	F. M. %	Identificação	
1	4.713	136	1.55	Sabineno (133)	
2	5.918	196	1.55	Acetato de Nerila (134)	
3	6.758	154	5.27	Cineol (135)	
4	8.438	?	1.86	Não Identificado (136)	F1
5	9.281	152	12.4	Cânfora (137)	
6	9.943	152	2.48	Tagetona (137)	
7	10.793	150	9.3	Verbenona (137)	
8	12.862	154	1.55	C ₁₀ H ₁₈ O (139)	
9	15.296	204	2.80	α-Copaeno (139)	
10	16.266	204	13.02	Sesquiterpeno (140)	
11	16.924	204	5.27	α-Humuleno (140)	
12	17.382	204	3.72	Isômero do Cadineno (140)	
13	18.080	204	3.72	Sesquiterpeno (141)	
14	18.339	204	5.58	Isômero do Cadineno (141)	F2
15	19.418	204	1.86	Sesquiterpeno (141)	
16	27.900	270	2.48	Abietatrieno (142)	
17	28.978	280	3.41	Hidrocarboneto Cadeia Longa (143)	
18	31.396	?	1.24	Não Identificado (143)	
19	34.792	316	1.55	Esteróide (144)	
20	38.797	410	2.79	Hidrocarboneto Cadeia Longa (144)	
21	39.966	408	4.96	Hidrocarboneto Cadeia Longa (144)	
22	43.348	436	3.41	Hidrocarboneto Cadeia Longa (144)	F3
23	47.555	424	2.79	Ursano (145)	
24	48.236	?	1.86	Hidrocarboneto Cadeia Longa (145)	
25	48.734	424	3.72	Ursano (145)	

TABELA 12 - Compostos identificados noTubo 3

Pico	T. R. (min)	P.M.	F.M.%	Identificação	
1	4.693	136	5.84	Sabineno (146)	
2	5.901	196	5.21	Acetato de Nerila (146)	
3	6.761	154	7.51	C ₁₀ H ₁₈ O (146)	
4	8.519	?	2.50	Não Identificado (147)	F1
5	9.364	152	10.84	Cânfora (147)	
6	9.935	152	2.92	Tagetona (147)	
7	10.268	154	2.92	C ₁₀ H ₁₈ O (147)	
8	10.823	150	7.09	Verbenona (148)	
9	12.860	154	2.50	C ₁₀ H ₁₈ O (149)	
10	15.275	204	2.71	α-Copaeno (149)	
11	16.282	204	5.00	C ₁₅ H ₂₄ (149)	
12	16.293	204	9.80	C ₁₅ H ₂₄ (150)	
13	17.381	204	5.21	C ₁₅ H ₂₄ (150)	
14	18.082	204	2.92	Sesquiterpeno (150)	
15	18.341	204	4.59	C ₁₅ H ₂₄ (150)	
16	19.401	204	1.25	Sesquiterpeno (151)	
17	21.376	204	1.25	Sesquiterpeno (151)	F2
18	25.723	272	1.46	Diterpeno (151)	
19	25.981	270	1.88	Diterpeno (151)	
20	27.883	270	1.46	Abietatrieno (152)	
21	28.960	280	2.1	Hidrocarboneto Cadeia Longa (152)	
22	31.397	?	1.04	Não Identificado (152)	
23	31.836	286	0.834	Caurano (152)	
24	34.358	?	1.04	Não Identificado (153)	
25	34.780	316	1.25	Esteróide (154)	
26	38.786	410	2.09	Hidrocarboneto Cadeia Longa (155)	
27	39.940	408	2.41	Hidrocarboneto Cadeia Longa (155)	F3
28	48.748	424	3.28	Ursano (155)	

TABELA 13 - Compostos identificados noTubo 8

Pico	T.R. (min)	P. M.	F.M. %	Identificação	
1	4.675	136	8.1	Sabineno (156)	
2	4.931	136	3.0	C ₁₀ H ₁₆ (156)	
3	5.534	136	1.5	C ₁₀ H ₁₆ (156)	
4	5.882	196	7.5	Acetato de Nerila (157)	
5	6.541	134	2.7	Para-Cimeno (157)	
6	6.742	154	11.1	Cineol (157)	F1
7	7.438	136	1.5	Careno (158)	
8	8.480	?	3.0	Não Identificado (158)	
9	9.327	152	15.6	Cânfora (158)	
10	9.915	152	2.7	Tagetona (159)	
11	10.229	154	2.4	C ₁₀ H ₁₈ O (159)	
12	10.672	?	10.2	Não Identificado (160)	
13	12.820	154	1.8	C ₁₀ H ₁₈ O (160)	
14	15.252	204	2.4	α-Copaeno (160)	
15	16.222	204	11.4	Sesquiterpeno (160)	F2
16	18.037	204	2.7	Sesquiterpeno (161)	
17	18.312	204	3.6	Sesquiterpeno (161)	
18	28.956	?	1.8	Não Identificado (161)	
19	38.767	410	2.4	Ácido Graxo (162)	
20	39.920	?	1.2	Hidrocarboneto Cadeia Longa (162)	F3
21	47.413	424	1.2	Ursano (162)	
22	48.603	424	2.1	Ursano (162)	

TABELA 14 - Compostos identificados noTubo 7

Pico	T.R. (min)	P.M.	F.M.%	Identificação	
1	4.710	136	5.63	Sabineno (163)	
2	4.967	136	2.32	C ₁₀ H ₁₆ (163)	
3	5.917	196	7.95	Acetato de Nerila (163)	
4	6.777	154	11.59	Cineol (164)	
5	8.479	?	2.65	Não Identificado (164)	F1
6	9.341	152	16.55	Cânfora (164)	
7	9.929	152	2.65	Tagetona (164)	
8	10.261	154	3.31	C ₁₀ H ₁₈ O (165)	
9	10.815	150	10.92	Verbenona (165)	
10	12.848	154	1.66	C ₁₀ H ₁₈ O (165)	
11	15.277	204	1.99	α -Copaeno	
12	16.228	204	12.25	Sesquiterpeno (166)	
13	16.904	204	4.63	α -Humuleno (166)	
14	17.362	204	2.32	Sesquiterpeno (166)	F2
15	18.058	204	1.32	Sesquiterpeno (166)	
16	18.316	204	3.64	Sesquiterpeno (167)	
17	19.374	204	1.32	Sesquiterpeno (167)	
18	21.364	204	1.32	Sesquiterpeno (167)	
19	28.937	?	1.65	Não Identificado(168)	
20	38.758	?	1.32	Ácido Graxo (168)	
21	39.908	?	0.99	Hidrocarboneto Cadeia Longa (168)	F3
22	47.393	?	0.66	Não Identificado (169)	
23	48.547	424	1.32	Ursano (169)	

TABELA 15 - Compostos identificados noTubo 4

Pico	T.R. (min)	P.M.	F.M.%	Identificação	
1	6.713	154	6.5	Cineol (170)	
2	9.892	152	30.86	Cânfora (170)	F1
3	10.675	150	16.34	Verbenona (170)	
4	12.820	154	1.81	C ₁₀ H ₁₈ O (171)	
5	15.251	204	2.18	α -Copaeno (171)	
6	16.178	204	30.13	Sesquiterpeno (171)	F2
7	16.868	204	6.35	α -Humuleno (171)	
8	18.286	204	5.8	Sesquiterpeno (172)	

TABELA 16 - Compostos identificados noTubo 6

Pico	T.R. (min)	P.M.	F.M.%	Identificação	
1	4.651	136	4.96	Sabineno (173)	
2	5.864	196	5.58	Acetato de Nerila (173)	
3	6.686	154	11.78	Cineol (173)	F1
4	9.198	152	24.80	Cânfora (174)	
5	9.872	152	2.48	Tagetona (174)	
6	10.678	150	13.64	Verbenona (174)	
7	16.184	204	21.70	Sesquiterpeno (174)	
8	16.871	204	4.96	α -Humuleno (175)	F2
9	17.335	204	3.10	Sesquiterpeno (175)	
10	18.282	204	5.58	Sesquiterpeno (175)	
11	48.422	424	1.86	Ursano (175)	F3

TABELA 17 - Compostos identificados noTubo 10

Pico	T.R. (min)	P.M.	F.M. %	Identificação	
1	4.712	136	4.65	Sabineno (176)	
2	4.968	136	5.64	$C_{10}H_{16}$ (176)	
3	5.917	196	5.31	Acetato de Nerila (176)	
4	6.575	134	9.96	Para-Cimeno (177)	
5	6.758	154	3.98	Cineol (177)	
6	7.472	136	1.00	Careno (177)	F1
7	8.458	138	2.66	$C_{10}H_{18}$ (177)	
8	9.320	152	14.61	Cânfora (178)	
9	9.945	152	2.99	Tagetona (178)	
10	10.258	154	2.66	$C_{10}H_{18}O$ (178)	
11	10.792	150	9.96	Verbenona (178)	
12	12.041	154	2.30	$C_{10}H_{18}O$ (179)	
13	15.270	204	1.99	α -Copaeno (179)	
14	16.240	204	12.28	Sesquiterpeno (179)	
15	16.890	204	3.98	Sesquiterpeno (179)	
16	17.355	204	2.32	Sesquiterpeno (180)	
17	18.052	204	3.32	Sesquiterpeno (180)	F2
18	19.387	204	1.00	Sesquiterpeno (180)	
19	21.376	204	1.33	Sesquiterpeno (180)	
20	25.710	272	1.00	$C_{20}H_{32}$ (181)	
21	25.975	270	0.66	$C_{20}H_{30}$ (181)	
22	28.950	280	1.66	Hidrocarboneto Cadeia Longa (181)	
23	31.378	?	0.66	Não Identificado	
24	38.752	?	1.33	Ácido Graxo (182)	
25	39.902	?	0.66	Hidrocarboneto Cadeia Longa (182)	
26	47.400	?	0.66	Não Identificado (182)	
27	48.542	424	1.33	Ursano (182)	F3

TABELA 18 - Compostos identificados noTubo 9

Pico	T.R. (min)	P.M.	F.M. %	Identificação	
1	4.692	136	4.65	Sabineno (183)	
2	5.900	196	6.65	Acetato de Nerila (183)	
3	6.741	154	10.64	Cineol	
4	7.453	136	1.66	Careno (184)	
5	8.460	?	2.99	Não Identificado (184)	
6	9.322	152	15.96	Cânfora (184)	F1
7	9.909	152	2.66	C ₁₀ H ₁₆ O (185)	
8	10.242	154	3.33	C ₁₀ H ₁₈ O (185)	
9	10.794	150	10.64	Verbenona (185)	
10	12.846	154	2.00	C ₁₀ H ₁₈ O (185)	
11	15.275	204	1.66	α-Copaeno (186)	
12	16.226	204	11.31	Sesquiterpeno (186)	
13	16.902	204	4.66	Sesquiterpeno (186)	
14	17.359	204	2.66	Sesquiterpeno (186)	
15	18.057	204	2.00	Sesquiterpeno	
16	18.314	204	3.33	Sesquiterpeno (187)	F2
17	28.958	280	2.33	Hidrocarboneto Cadeia Longa (187)	
18	31.371	?	1.00	Não Identificado (187)	
19	34.330	316	1.00	Não Identificado (187)	
20	34.768	316	1.00	Esteróide (188)	
21	38.770	?	2.33	Ácido Graxo (188)	
22	39.922	?	1.33	Hidrocarboneto Cadeia Longa (188)	
23	47.450	424	1.66	Ursano (188)	F3
24	48.625	424	2.66	Ursano (189)	

VI.6 Predição do equilíbrio de fases

A predição da solubilidade do óleo essencial de alecrim em dióxido de carbono é dada pelas condições de equilíbrio termodinâmico à temperatura e pressão de interesse. Um modelo de equilíbrio de fases em princípio é capaz de fornecer uma estrutura da composição da mistura nas condições de equilíbrio orientando o projeto e a operação dos equipamentos. Para tanto é necessário se conhecer a composição original do óleo que define o problema.

Desta forma, visando testar a metodologia apresentada no capítulo IV para predição do equilíbrio de fases, escolheu-se sistemas na literatura que dispusessem de dados de equilíbrio de fases contendo: compostos orgânicos-dióxido de carbono supercrítico. Os sistemas escolhidos foram: β -cariofileno-dióxido de carbono e carvona-dióxido de carbono (STAHL e GERARD, 1985), cineol-dióxido de carbono (MATOS *et alli*, 1989), citral-dióxido de carbono e limoneno-dióxido de carbono (Di GIACOMO *et alli*, 1989), limoneno-citral-dióxido de carbono e óleo essencial de limão-dióxido de carbono (KALRA *et alli*, 1987).

O sistema óleo de limão e dióxido de carbono recebe uma atenção especial pois através de apenas informações de componentes puros foi possível prever com razoável precisão a solubilidade deste óleo no dióxido de carbono. A composição do óleo de limão é apresentada no APÊNDICE C juntamente com as condições de temperatura e pressão e as respectivas normalizações para os quatro principais compostos.

Os parâmetros da expressão $\alpha(T,\omega)$ de AZNAR (1991), as constantes críticas e o fator acêntrico de Pitzer estimadas pelo método de SOMAYAJULU (1989), o parâmetro de solubilidade e o volume molar de líquido saturado estimados para cada composto dos sistemas simulados e os K_{ij} da metodologia de WONG e SANDLER são apresentados no APÊNDICE D. Os resultados simulados para os sistemas binários e ternários são apresentados juntamente com os resultados experimentais (Exp.) a seguir para as metodologias de WONG e SANDLER (W-S), HEIDEMANN e KOKAL (HK) e MICHELSEN (MI) sendo o desvio médio absoluto (D.M.A.) definido por :

$$D.M.A. = \frac{100}{NP} \sum_i \frac{|y_i^{EXP} - y_i^{CALC}|}{y_i^{EXP}} \quad (VI.1)$$

Cabe ressaltar que a metodologia aqui utilizada necessita apenas de informações relativas aos compostos puros e permitiu através deles simular sistemas binários, ternários e multicomponentes de interesse.

TABELA 19 - Resultados da simulação para o sistema (1)CO₂ - (2)β-Cariofileno a T=333.15 K

P (bar)	y ₂ *10 ³ (Exp)	y ₂ *10 ³ (HK)	y ₂ *10 ³ (W-S)	y ₂ *10 ³ (MI)
15	0.113	0.0679	0.0558	0.0651
20	0.098	0.0623	0.0480	0.0594
25	0.088	0.0612	0.0442	0.0581
30	0.081	0.0628	0.0425	0.0600
35	0.075	0.0672	0.0423	0.0640
40	0.075	0.0732	0.0433	0.0700
50	0.086	0.0926	0.0480	0.0890
55	0.095	0.1080	0.0520	0.1030
60	0.111	0.1260	0.0580	0.1250
65	0.125	0.1520	0.0650	0.1500
70	0.146	0.1850	0.0730	0.1820
75	0.171	0.2280	0.0840	0.2270
80	0.193	0.2850	0.1010	0.2870
D.M.A. %	-	23.56	47.58	24.12

TABELA 20 - Resultados da simulação para o sistema (1)CO₂ - (2)β-Cariofileno a P=90 bar

T (K)	y ₂ *10 ³ (Exp)	y ₂ *10 ³ (HK)	y ₂ *10 ³ (W-S)	y ₂ *10 ³ (MI)
315.45	6.01	3.25	0.24	1.48
319.55	3.61	0.89	0.16	0.75
328.35	1.20	0.54	0.14	0.51
335.62	0.60	0.49	0.16	0.48
345.15	0.36	0.51	0.21	0.53
365.15	0.36	0.73	0.41	0.79
375.56	0.60	0.92	0.59	0.99
385.15	1.20	1.15	0.81	1.25
D.M.A. %	-	49.56	55.37	58.49

TABELA 21 - Resultados da simulação para o sistema (1)CO₂ - (2)Carvona a P=80 bar

T (K)	y ₂ *10 ³ (Exp)	y ₂ *10 ³ (HK)	y ₂ *10 ³ (W-S)	y ₂ *10 ³ (MI)
313.15	0.598	0.486	0.222	0.308
323.15	0.442	0.332	0.210	0.272
333.15	0.390	0.345	0.270	0.312
343.15	0.416	0.427	0.374	0.402
353.15	0.493	0.524	0.524	0.540
363.15	0.612	0.689	0.744	0.729
373.15	0.753	0.963	1.05	0.981
D.M.A. %	-	14.93	31.93	24.18

TABELA 22 - Resultados da simulação para o sistema (1)CO₂ - (2)Citral a T=308.20 K

P (bar)	y ₂ *10 ³ (Exp)	y ₂ *10 ³ (HK)	y ₂ *10 ³ (W-S)	y ₂ *10 ³ (MI)
30	0.03	0.022	0.015	0.018
40	0.04	0.029	0.019	0.023
50	0.06	0.045	0.024	0.035
60	0.08	0.082	0.040	0.063
70	0.19	0.200	0.080	0.150
75	0.34	0.440	0.136	0.357
77.5	9.56	0.743	0.253	0.664
80	21.6	0.950	0.600	21.81
D.M.A. %	-	38.0	65.6	33.19

TABELA 23 - Resultados da simulação para o sistema (1)CO₂ - (2)Citral a T=315.0 K

P (bar)	y ₂ *10 ³ (Exp)	y ₂ *10 ³ (HK)	y ₂ *10 ³ (W-S)	y ₂ *10 ³ (MI)
30	0.04	0.034	0.025	0.029
40	0.05	0.043	0.029	0.037
50	0.07	0.063	0.038	0.051
60	0.09	0.100	0.054	0.080
70	0.19	0.192	0.090	0.148
80	0.38	0.501	0.200	0.360
85	0.52	1.08	0.350	0.640
87.5	0.59	1.94	0.500	0.930
88.8	7.93	2.79	0.610	1.18
90	12.9	4.54	0.730	1.57
100	22.3	19.78	2.710	4.01
D.M.A. %	-	50.83	53.42	41.34

TABELA 24 - Resultados da simulação para o sistema (1)CO₂ - (2)Citral a T=323.20 K

P (bar)	y ₂ *10 ³ (Exp)	y ₂ *10 ³ (HK)	y ₂ *10 ³ (W-S)	y ₂ *10 ³ (MI)
30	0.07	0.06	0.05	0.05
40	0.08	0.07	0.05	0.06
50	0.10	0.09	0.06	0.08
60	0.12	0.13	0.08	0.11
70	0.18	0.21	0.12	0.18
80	0.22	0.38	0.20	0.31
90	0.28	0.84	0.38	0.65
100	0.54	2.42	0.93	1.50
105	4.50	4.36	1.44	2.24
110	16.1	6.39	2.12	3.12
D.M.A. %	-	74.05	44.45	56.37

TABELA 25 - Resultados da simulação para o sistema (1)CO₂ - (2)Cineol a T=318.20 K

P (bar)	y ₂ (Exp)	y ₂ (HK)	y ₂ (W-S)	y ₂ (MI)
80	0.005	0.0023	0.0014	0.0025
84	0.005	0.0031	0.0019	0.0034
86	0.009	0.0037	0.0023	0.0038
88	0.008	0.0046	0.0027	0.0056
89	-	0.0052	0.0030	0.0069
89.5	0.018	0.0067	0.0034	0.0069
90	0.030	0.0076	0.0035	0.0070
90	0.021	0.0076	0.0035	0.0070
D.M.A. %	-	56.3	75.4	56.0

TABELA 26 - Resultados da simulação para o sistema (1)CO₂ - (2)Cineol a T=323.20 K

P (bar)	y ₂ (Exp)	y ₂ (HK)	y ₂ (W-S)	y ₂ (MI)
77.5	0.006	0.0020	0.0014	0.0021
80	0.005	0.0020	0.0015	0.0024
84	0.005	0.0030	0.0020	0.0030
88	0.005	0.0034	0.0024	0.0040
92	0.004	0.0048	0.0030	0.0050
94	0.004	0.0060	0.0040	0.0060
95	-	0.0070	0.0040	0.0070
96	0.012	0.0074	0.0042	0.0074
98	0.023	0.0094	0.0050	0.0088
D.M.A. %	-	45.77	53.4	44.0

TABELA 27 - Resultados da simulação para o sistema (1)CO₂ - (2)Limoneno a T=308.2 K

P (bar)	y ₂ *10 ³ (Exp)	y ₂ *10 ³ (HK)	y ₂ *10 ³ (W-S)	y ₂ *10 ³ (MI)
30	0.22	0.28	0.25	0.29
40	0.29	0.29	0.26	0.32
50	0.39	0.35	0.30	0.41
60	0.61	0.45	0.38	0.61
70	0.83	0.69	0.59	1.16
72.5	1.97	0.81	0.68	1.45
75	31.3	1.01	0.86	27.4
D.M.A. %	-	33.75	29.86	17.98

TABELA 28 - Resultados da simulação para o sistema (1)CO₂ - (2)Limoneno a T=315 K

P (bar)	y ₂ *10 ³ (Exp)	y ₂ *10 ³ (HK)	y ₂ *10 ³ (W-S)	y ₂ *10 ³ (MI)
30	0.35	0.41	0.39	0.41
40	0.39	0.44	0.40	0.47
50	0.57	0.50	0.45	0.57
60	0.79	0.64	0.55	0.78
70	1.27	0.92	0.77	1.23
80	2.46	1.70	1.37	2.39
82.5	3.49	2.21	1.74	3.62
83.8	5.93	2.68	2.02	4.00
85	42.9	42.0	2.41	46.1
D.M.A. %	-	23.69	39.95	9.61

TABELA 29 - Resultados da simulação para o sistema (1)CO₂ - (2)Limoneno a T=323.2 K

P (bar)	y ₂ *10 ³ (Exp)	y ₂ *10 ³ (HK)	y ₂ *10 ³ (W-S)	y ₂ *10 ³ (MI)
30	0.53	0.64	0.62	0.67
40	0.57	0.66	0.62	0.70
50	0.79	0.74	0.68	0.83
60	0.93	0.90	0.81	1.05
70	1.51	1.20	1.05	1.48
80	2.22	1.80	1.53	2.34
85	3.09	2.26	1.97	3.12
90	4.09	3.36	2.71	4.59
95	5.02	5.38	4.26	8.07
100	43.8	40.2	47.31	40.96
D.M.A. %	-	14.56	20.73	15.50

TABELA 30 - Resultados para a simulação do sistema (1)CO₂ - (2)Limoneno - (3)Citral a T=322.95 K

	P(bar)	y ₁	y ₂	y ₃
Experimental	94.9	0.991638	0.007317	0.001045
H-K	97.3	0.992350	0.006650	0.001000
W-S	96.9	0.995210	0.004370	0.000420
MI	Não Converge	-	-	-

TABELA 31 - Resultados para a simulação do sistema (1)CO₂ - (2)Limoneno - (3)Citral a T=333.35 K

	P(bar)	y ₁	y ₂	y ₃
Experimental	103.2	0.99251	0.00669	0.0007979
H-K	106.6	0.99263	0.00668	0.0006860
W-S	93.80	0.99696	0.00286	0.0001800
MI	Não Converge	-	-	-

As TABELAS 30 e 31 demonstram que a metodologia de H-K apresenta excelentes resultados para os sistemas ternários.

A TABELA 32 apresenta os resultados obtidos na simulação aplicando-se a metodologia de W-S, H-K para o óleo essencial de limão que neste trabalho assumiu-se ser representado pelos componentes: limoneno, citral, sabineno e γ -terpineno que somam mais de 93 % em peso livre de solvente do óleo. A metodologia de Michelsen não converge para estes sistemas.

TABELA 32 - Resultados da solubilidade simulada para o óleo essencial de limão

T (K)	P (bar)	Solubilidade Experimental (Kg óleo/ Kg CO ₂)	Solubilidade Calculada (Kg óleo/ Kg CO ₂)	
			W-S	H-K
323.15	97.5	0.04380	0.02361	0.02850
353.15	103.8	0.01810	0.01020	0.01724

A metodologia de Wong e Sandler apresenta resultados com desvios apreciáveis para os dois sistemas do óleo de limão, ao passo que a de Heidemann e Kokal apresenta na menor temperatura resultado semelhante a de Wong e Sandler e excelente resultado na maior temperatura, levando-se em conta o caráter totalmente preditivo da metodologia.

Nota-se que a metodologia apresentada neste trabalho apresenta resultados semelhantes aos de CABRAL (1993) para o óleo de limão, sendo que a metodologia aqui testada tem por mérito ser totalmente preditiva ao passo que CABRAL (1993) utilizou dois parâmetros ajustáveis acoplados à regra de mistura de van der Waals.

Outro fato importante a notar é que a metodologia aqui apresentada representa de maneira satisfatória os dados experimentais numa razoável faixa de temperatura demonstrando uma grande flexibilidade desde que a temperatura de 298.15 K foi utilizada para gerar-se dados de equilíbrio.

Os resultados do modelo de equilíbrio de fases desenvolvidos no âmbito desta Tese foram objeto de duas comunicações em congresso, conforme as referências COELHO *et alli*, (1994).

CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

VII.1 Conclusões

A unidade de bancada montada neste trabalho mostrou-se adequada na extração do óleo essencial de Alecrim com dióxido de carbono supercrítico. Realizaram-se experimentos nas temperaturas de 310.15 e 320.15 K nas pressões de 100, 120, 140 e 160 bar; a unidade suportou bem a grande variação de pressão nos experimentos mostrando-se apta a operar nestas condições bem como permitindo a detecção do fenômeno do “crossover”.

O dióxido de carbono mostrou-se um solvente adequado a ESC, permitiu a obtenção de um produto livre do solvente extrator e com rendimentos da ordem de até 0.87 %, sendo que na literatura reporta-se que o Alecrim possui em média 1% de seu peso em óleo essencial, realçando assim o potencial da ESC.

A variação de temperatura e pressão indicaram que a solubilidade é bastante sensível a estas variáveis na região crítica. Detectou-se experimentalmente que o aumento de pressão, ou seja, o aumento de densidade numa isoterma não leva necessariamente a um aumento de solubilidade, provavelmente a mudança de polaridade do CO₂ na região crítica privilegia a solubilização de compostos que existem em menor quantidade no óleo.

As análises realizadas comprovaram que a variação de pressão numa isoterma pode tornar o dióxido de carbono um solvente específico para grupos com pesos moleculares próximos.

As curvas de extração obtidas experimentalmente mostraram-se semelhantes às reportadas por diversos autores, ou seja, todas possuem três partes distintas, uma etapa de taxa constante, uma etapa decrescente e outra de taxa de extração nula. As duas primeiras etapas mostraram-se responsáveis pela extração da maior parte do óleo essencial.

O modelo adotado neste trabalho mostrou-se apropriado para representar as curvas experimentais de extração.

Devido ao equilíbrio de fases ser responsável em média por 80% do óleo essencial extraído, implementou-se uma metodologia para predição do mesmo em sistemas do tipo compostos orgânicos com dióxido de carbono supercrítico. Devido às condições destes sistemas (alta assimetria molecular e grande compressibilidade das fases) foi necessário o estudo e implementação de regras de mistura não convencionais que utilizam modelos de G^E e A^E . Tendo em vista o caráter totalmente preditivo adotado para a predição do equilíbrio de fases e a escassez de informações experimentais detectada na literatura, os resultados simulados podem ser considerados satisfatórios. Como uma das contribuições deste trabalho, deixa-se um programa de cálculo de equilíbrio de fases para problemas de equilíbrio líquido-vapor com duas equações de estado implementadas (Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong) e com os modelos de coeficientes de atividade (Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC e Scatchard-Hildebrand), além das regras de mistura MHV2, Heidemann-Kokal e Wong-Sandler para as duas equações de estado; todas as rotinas foram exaustivamente testadas com dados da literatura (GMEHLING e ONKEN, 1977) e os algoritmos mostraram-se eficientes na resolução das equações de equilíbrio líquido-vapor.

VII.2 Sugestões para trabalhos futuros

Experimental

Incorporar um misturador à bomba de alta pressão para que se possa estudar o efeito de co-solventes no rendimento do processo de extração e solubilidade de óleos essenciais.

Viabilizar uma estratégia de controle na unidade para que a válvula de expansão tenha uma conexão com a bomba de alta pressão, amenizando-se flutuações na vazão causadas por entupimentos eventuais devido à presença de finos ou ceras.

Acoplar um software para aquisição de dados on-line de vazão já que esta é uma importante variável de processo.

Um outro estudo interessante que poderia ser efetuado diz respeito à determinação das estruturas porosas de matrizes vegetais através de porosimetria pois, auxiliaria no entendimento do processo de transferência de massa.

Realizar estudos de medidas de dados de solubilidade de compostos naturais presentes em extratos com dióxido de carbono com e sem co-solvente.

Teórico

Sugere-se o desenvolvimento de um estudo de percolação em meios porosos, podendo este estudo apoiar em paralelo o entendimento do processo de transferência de massa em meios porosos.

Estudo do coeficiente de difusão do dióxido de carbono com compostos orgânicos na região crítica da mistura.

Utilização de equações de estado mais aprimoradas desenvolvidas via formulação de mecânica estatística para aplicação direcionada a compostos naturais.

Utilização da Termodinâmica do Continuo acoplada a Termodinâmica Gibbsiana na previsão do equilíbrio de fases.

Reavaliação dos estados de referência utilizados nas abordagens com equações de estado, visto que na ESC o comportamento de gás ideal se distancia apreciavelmente do comportamento de ambas as fases em questão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ABBOTT, M.M. and VAN NESS, H. C., **Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions**, Ed. Mcgraw-Hill, 1982.
- 2 - ALLADA, S.R., Solubility parameters of supercritical fluids, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v.23, p.344-348, 1984.
- 3 - ANGUS, S., ARMSTRONG, B. and REUCK, K.M.(ed.) **International Thermodynamic Tables of the Fluid State: Carbon Dioxide**, Ed. Oxford: Pergamon Press, 1976.
- 4 - AZNAR, M., **Dissertação de Mestrado**, COPPE/UFRJ, 1991.
- 5 - BRIGNOLE, E.A., Supercritical fluid extraction, **Fluid Phase Equilibria**, v.29, p.133-144, 1986.
- 6 - BOLAT, A., DINÇER, S. and ADASOGLU, N., **The Journal of Supercritical Fluids**, v.7, p.93-100, 1994.
- 7 - BOTT, T.R. Fundamentals of carbon dioxide in solvent extraction. **Chemistry and Industry**, [s.l.], n.12, p.394-396, 1982.
- 8 - BRANDT, R.L. **Extraction process with ethylene oxide**. U.S. Patent No. 2,286,334. 1942 apud SCHULTZ, W.G., RANDALL, J.M. Liquid carbon dioxide for selective aroma extraction. **Food Technology**, Albany, v.24, n.11, p.1282-1286, november, 1970.
- 9 - BRANDT, R.L. **Sulfur dioxide as a transfer solvent, R&G to instant coffee**. U.S. Patent No. 2,345,378. 1944 apud SCHULTZ, W.G., RANDALL, J.M. Liquid carbon dioxide for selective aroma extraction. **Food Technology**, Albany, v.24, n.11, p.1282-1286, november, 1970.

- 10 - BRENNECKE, J. and ECKERT, C.A., Phase equilibria for supercritical fluid process design, **AIChE Journal**, v.35, p.1049-1427, 1989.
- 11 - BROGLE, H. CO₂ in solvent extraction. **Chemistry and Industry**, [s.l.], n.12, p.385-390, 1982.
- 12 - BRUNNER, G., JOHANNSEN, M., BIRTIGH, A. and NAIR, NARENDRAN, Supercritical-fluid extraction of oil-palm components, **The Journal of Supercritical Fluids**, v.8, p.46-50, 1995.
- 13 - BULLEY, N.R., FATTORI, M., MEISEN, A., MOYLS, L. Supercritical fluid extraction of vegetable oil seeds. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, [s.l.], v.61, n.8, p.1362-1365, august, 1984.
- 14 - CAPRIEL, P., HAISCH, A. and KHAN, S.U., Supercritical Methanol: an efficacious technique for the extraction of bound pesticide residues from soil and plant samples, **J. Agric. Food Chem.**, v.34, p.70-73, 1986.
- 15 - CABRAL, F.A., **Uso de equações de estado cúbicas para estimativas de solubilidade de óleos essenciais e de seus componentes em dióxido de carbono**, Campinas: UNICAMP, 1993. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- 16 - CASSEL, EDUARDO. **Estudo da modelagem termodinâmica aplicada à extração supercrítica**. Rio de Janeiro: COPPE, 1994. p.68. Exame de qualificação ao doutorado - COPPE, 1994.
- 17 - CRAVEIRO, A.A., **Óleos Essenciais de Plantas do Nordeste**, Edições UFC, Fortaleza, 1981.

18 - COELHO, L.A.F.; OLIVEIRA, J.V. e d'ÁVILA S.G; "Aplicação da Equação Cúbica de Kim-Lin-Chao à Cálculos de Solubilidade de Compostos Orgânicos em Dióxido de Carbono", 10^o Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 13 a 16 de Setembro, São Paulo, S.P., Volume I dos Anais, p.127-131,1994.

19 - COELHO, L.A.F.; STUART, G.R.; OLIVEIRA, J.V. e d'ÁVILA, S.G.; "Extraction of Brazilian Basil Oil Using Carbon Dioxide at High Pressures: Experimental Data and Process Modeling", 3^o Italian Conference on I Fluidi Supercritici e Loro Applicazioni, 3-6 Setembro de 1995, Trieste, Itália.

20 - COELHO, L.A.F.; OLIVEIRA, J.V. e d'ÁVILA S.G., "Predição da Solubilidade de Compostos Orgânicos em Dióxido de Carbono a Elevadas Pressões empregando-se Equação de Estado e Modelos de G^E ", Revista da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 14, p. 101-107,1994.

21 - COELHO, L.A.F.; OLIVEIRA, J.V., d'ÁVILA S.G, VILEGAS, J.H.Y. e LANÇAS, F. M., "SFE-CO₂ Extraction and further Characterization of Brazilian Rosemary Oil by HRGC-MS", Aceito para publicação no 18th International Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda, Itália, 20-24 de Maio de 1996.

22 - COELHO, L.A.F.; OLIVEIRA, J.V., d'ÁVILA S.G, VILEGAS, J.H.Y. e LANÇAS, F. M., "SCFE of Brazilian Rosemary Oil: Assessment of the influence of Process Variables and Extract Characterization", submetido para publicação na revista Journal of Microcolumn Separations em 1996.

23 - COELHO, L.A.F.; OLIVEIRA, J.V. e d'ÁVILA S.G, "The Effects of Temperature and Solvent Density on the Characteristics of the Extracts from SCFE of Rosemary Oil", Aceito para publicação na revista Brazilian Journal of Chemical Engineering em 1996.

24 - CYGNAROWICZ, M.L., SEIDER, W.D. Effect of Retrograde Solubility on the Design Optimization of Supercritical Extraction Processes. **Ind Eng. Chem. Res.**, [s.l.], v.28, n.10, p.1497-1503, 1989.

25 - CYGNAROWICZ, M.L., MAXWELL, R.J., SEIDER, W.D. Equilibrium Solubilities of β -carotene in Supercritical Carbon Dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v.59, p.57-71, 1990.

26 - CYGNAROWICZ, M.L., O'BRIEN, D.J., MAXWELL, R.J., HAMPSON, J.W. Supercritical fluid extraction of fungal lipids using mixed solvents: experiment and modeling. **J. Supercrit. Fluids**, [s.l.], v.5, p.24-30, 1992 apud SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ - Modelling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v.49, p.409-414, 1994.

27 - DAHL, S. and MICHELSEN, M.L., High-pressure vapor-liquid equilibrium with a UNIFAC based equation of state, **AIChE Journal**, v.36, p.1829-1836, 1990.

28 - DE FILIPPI, R.P. CO₂ as a solvent: application to fats, oils and other materials. **Chemistry and Industry**, [s.l.], v.19, n.6, p.390-394, 1982.

29 - Di GIACOMO, G., BRANDANI, V., Del RE, G. e MUCCIANTE, V. . Solubility of essential oil components in compressed supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**. v. 52, p.405-411, 1989.

- 30 - DZIERZAK, J.D. Spices. **Food Technology**, [s.l.], v.43, n.1, p.102-116, 1989.
- 31 - EGGERS, R., SIEVERS, U. Processing of oilseed with supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, [s.l.], v.22, n.6, p.641-649, 1989.
- 32 - EGGERS, R., SIEVERS, V., STEIN, W. High pressure extraction of oil seed. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, [s.l.], v.62, n.8, p.1222-1230, 1985.
- 33 - ESQUÍVEL, M.M.L.T., Tese de Doutorado, **Universidade Técnica de Lisboa**, 1994.
- 34 - FARBEN, I.G. **Liquid ammonia extraction of R&G coffee**. French Patent No. 694,602. 1930 apud SCHULTZ, W.G., RANDALL, J.M. Liquid carbon dioxide for selective aroma extraction. **Food Technology**, Albany, v.24, n.11, p.1282-1286, november, 1970.
- 35 - FENAROLI'S **Handbook of flavor ingredients**. 2 ed. Cleveland: CRC Press, 1975. p.283-285.
- 36 - FERREIRA, S.R.S. **Extração com dióxido de carbono líquido subcrítico de óleo essencial de pimenta-do-reino**. Campinas: UNICAMP, 1991. p.191. Dissertação de mestrado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1991..
- 37 - FERREIRA, S.R.S., PETENATE, M.A.M. Extração de óleo essencial de pimenta-do-reino com dióxido de carbono subcrítico. In: Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, XVIII, 1990, Nova Friburgo. **Anais...** Rio de Janeiro: 1990. p.617-625.
- 38 - FORNARI, R.E., ALESSI, P. and KIKIC, I., High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978-1987), **Fluid Phase Equilibria**, v.57, p.01-33, 1990.

- 39 - FRANCIS, A.W. Ternary systems of liquid carbon dioxide. **Journal of Physical Chemistry**, [s.l.], v.58, n.11, p.1099-1114, 1954.
- 40 - FRANCIS, A.W. Solvent extraction with liquid carbon dioxide. **Ind. Eng. Chem.**, [s.l.], v.47, n.2, p.230-233, 1955.
- 41 - FREDESLUND, A., GMEHLING, J. and RASMUSSEN, P., Vapor-liquid equilibrium using UNIFAC, **Elsevier**, 1977.
- 42 - FRIEDRICH, J.P., LIST, G.R. Characterization of soybean oil extracted by supercritical carbonic dioxide and hexane. **J. Agric. Food Chem.**, [s.l.], v.30, n.1, p.192-193, 1982.
- 43 - GERMER, S.P.M. **Extração de óleo essencial de cravo-da índia em leito fixo com dióxido de carbono líquido subcrítico**. Campinas: UNICAMP, 1989. p.140. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1989.
- 44 - GMEHLING, J. and ONKEN, V., Vapor Liquid Equilibrium Data Collection, **DECHEMA**, Berlin, 1977.
- 45 - GONÇALVES, M., VASCONCELOS, A.M.P., AZEVEDO, E.J.S.G., NEVES, H.J.C., PONTE, M.N. On the application of supercritical fluid extraction to the deacidification of olive oils. **JAOCs**, [s.l.], v.68, n.7, p.474-480, 1991.
- 46 - GOPALAKRISHNAN, N., SHANTY, P.P., NARAYANAN, C.S. Composition of clove (*Syzygium aromaticum*) bud oil extracted using carbon dioxide. **J. Sci. Agric.**, [s.l.], v.50, n.1, p.111-117, 1990.

- 47 - GOPALAKRISHNAN, N., SHANTY, P.P., NARAYANAN, C.S., Supercritical carbon dioxide extraction of cardamon, **J. Agric. Food Chem.**, v.39, p.1976-1978, 1991.
- 48 - GORE, G. **Proc. Roy. Soc.**, London, n.11, p.85-86, 1861 apud SCHULTZ, W.G., RANDALL, J.M. Liquid carbon dioxide for selective aroma extraction. **Food Technology**, Albany, v.24, n.11, p.1282-1286, november, 1970.
- 49 - GROLL, H.P.A. German Auslegeschr. 1,079,636. 1953 apud STAHL, E., SCHUTZ, E., MANGOLD, H.K. Extraction of seed oils with liquid and supercritical carbon dioxide. **J. Agric. Food Chem.**, [s.l.], v.28, n.6, p.1153-1157, 1980.
- 50 - GUENTHER, E. **The essential oil**. New York: Robert E. Krieger Publishing Co., 1948. VIII.
- 51- GYGER, R.F., Intra-corporation communication, **Liquid Carbonic Supercritical, Inc.**, Allentown - Pensilvania - EUA, 1990.
- 52 - HILDEBRAND, J.H., PRAUSNITZ, J.M. and SCOTT, R., **Regular and related Solutions - The Solubility of Gases, Liquids and Solids**, New York: van Nostrand reinhld Company, 1970.
- 53 - HEIDEMANN, R.A. and KOKAL, S.L., Combined excess free energy models and equation of state, **Fluid Phase Equilibria**, v.56, p.17-37, 1990.
- 54 - HORVATH, F.J. **Process for making concentrates**. U.S. Patent No. 2,145,395. 1939 apud SCHULTZ, W.G., RANDALL, J.M. Liquid carbon dioxide for selective aroma extraction. **Food Technology**, Albany, v.24, n.11, p.1282-1286, november, 1970.

55 - HOYER, G.G. Extraction with supercritical fluids: why, how and so what. **Chemtech.**, [s.l.], n.7, p.440-448, 1985.

56 - HURON, M.J. and VIDAL, J., New mixing rules in simple equation of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly nonideal mixtures, **Fluid Phase Equilibria**, v.3, p.255-271, 1979.

57 - IKUSHIMA, Y., SAITO, N. and GOTO, T., Selective extraction of oleic, linoleic, and linoleic acid methyl esters from their mixture with supercritical carbon dioxide-entrainer systems and a correlation of the extraction efficiency with a solubility parameter, **Ind. Eng. Chem Res.**, v.28, p.1364-1369, 1989.

58 - JOHSTON, K.P. and ECKERT, C.A., An analytical Carnahan-Starling/van der Waals model for solubility of hydrocarbons solids in supercritical fluids, **AIChEJ.**, v.27, p.773-779, 1981.

59 - JOHSTON, K.P. and PENNINGER, J.M.L., **Supercritical Fluid Science and Technology**, American Institute of Chemical Engineers Meeting, Washington D.C., 1988.

60 - JOSHY, D.K., PRAUSNITZ, J.M. Supercritical fluid extraction with mixed solvents. **AIChE Journal**, [s.l.], v.30, n.3, p.522-525, 1984.

61 - KALRA, H., CHUNG, S.Y.K. and CHEN, C.J., Phase equilibrium data for supercritical extraction of lemon flavors and palm oils with carbon dioxide, **Fluid Phase Equilibria**, v.36, p.263-278, 1987.

62 - KERSHAW, J. R., JEZKO, J., Supercritical Gas Extraction of South African Coals, **Separation Science and Technology**, v.17, p.151-166, 1982.

63 - KRUKONIS, V.J., Supercritical fluid processing of fish oils: extraction of polychlorinated biphenyls, **JAACS**, v.66, p.818-821, 1989.

64 - LACK, E.A. Kriterien zur Auslegung von Anlagen für die Hochdruckextraktion von Naturstoffen. Ph.D. thesis, TU Gratz, 1985 apud SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ - Modelling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v.49, p.409-414, 1994.

65 - LEE, A.K.K., BULLEY, N.R., FATTORI, M., MEISEN, A. Modelling of supercritical carbon dioxide extraction of canola oilseed in fixed beds. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, [s.l.], v.63, n.7, p.921-925, 1986.

66 - LEE, H., CHUNG, B.H. and PARK, Y.H., Concentrations of tocopherols from soybean sludge by supercritical fluid carbon dioxide, **JAACS**, v.68, p.571-573, 1991.

67 - MAHASHWARI, R.C., NAIK, S.N. and LENTZ, H., Extraction of perfumes and flavours from plant materials with liquid carbon dioxide under liquid-vapor equilibrium conditions, **Fluid Phase Equilibria**, v.49, p.115-126, 1989.

68 - MARENTIS, R.T. Steps to developing a commercial supercritical carbon dioxide processing plant. In: CHARPENTIER, B.A., SEVENANTS, M.R. **Supercritical fluid extraction and chromatography**. [s.l.]: [s.n.], 1988. cap 7, p.128-144.

69 - MARQUARDT, D.W., An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters, **J. Soc. Ind. Appl. Math.**, v.11, p.431, 1963.

- 70 - MATOS, H.A., AZEVEDO, E.G. de, SIMÕES, P.C., CARRONDO, M.T., PONTE, M.N., Phase equilibria of natural flavours and supercritical solvents, **Fluid Phase Equilibria**, v.52, p.357-364, 1989.
- 71 - McHUGH, M., KRUKONIS, V. **Supercritical and fluid extraction: principles and practice**. Boston: Butterworth Publishers, 1986.
- 72 - MERORY, J. **Food flavorings - composition, manufacture and use**. Westport: The Avi Publishing Company, 1960.
- 73 - MICHELSEN, M.L., A method for incorporating excess Gibbs energy models in equation of state, **Fluid Phase Equilibria**, v.60, p.47-58, 1990a.
- 74 - MICHELSEN, M.L., A modified Huron-Vidal mixing rules for cubic equations of state, **Fluid Phase Equilibria**, v.60, p.213-219, 1990b.
- 75 - MOLLERUP, J., A note on the derivation of mixing rules from excess Gibbs energy models, **Fluid Phase Equilibria**, v.25, p.323-327, 1986.
- 76 - MITCHELL, C. New uses for carbon dioxide. **Food manufacture**, [s.l.], n.12, p.58, 1986.
- 77 - MOORE, S., SAMDANI, S., ONDREY, G., PARKINSON, G. New roles for supercritical. **Chem. Eng.**, [s.l.], n.3, p.32-35, 1994.
- 78 - MOYLER, D.A., BROWNING, R.M., STEPHENS, M.A. Ten years of CO₂ extracted oils. In: Congress of flavours, fragrances and essential oils, 12th Int., 1992, Vienna, Austria. **Anais...** Austria, 1992. p.53-93.

79 - NILSON, W.B., GAUGLITZ Jr., E.J., HUDSON, J.K., Solubilities of fish oil esters using incremental pressure and a temperature gradient, **JAACS**, v.66, p.1596-1600, 1989.

80 - PARKINSON, G., JOHNSON, E. Supercritical Process Win CPI Acceptance. **Chem. Eng.**, [s.l.], n.7, p.36-39, 1989.

81 - PARRY, J.W. **Spices**. New York: Chemical Publishing Co., 1969. V.1 e V.2.

82 - PAUL, P.F.M., WISE, W.S. **The principles of gas extraction**. London: Mills and Boon, 1971.

83 - PEKER, H., SRINIVASAN, M.P., SMITH, J.M., McCOY, B.J. Caffeine extraction rates from coffee beans with supercritical carbon dioxide. **AICHE J.**, [s.l.], v.38, n.5, p.761-769, 1992.

84 - PEKHOV, A.V., GONCHARENKO, G.K. Ekstrakeija prjanogo rastitelnogo syrja szhizhennymi gazami. *Maslozhirovaja promyshlennost'* 34(10), 26-29, 1968 apud SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ - Modelling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v.49, p.409-414, 1994.

85 - POLAK, J. T., PELOW, A. e PHILIPS, A.J., Supercritical carbon dioxide extraction of lipids from algae, **Supercritical Fluid Science and Technology**, p.449-467, 1989.

86 - PRAUSNITZ, J.M., **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**, Englewood Cliffs: Prentice-Hall, Inc., 1969.

- 87 - PRAUSNITZ, J.M., ANDERSON, T.F. and GRENS, E.A., **Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1980.
- 88 - PENG, D.Y. and ROBINSON, D.B., A new two-constant equation of state, **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v.15, p.59-64.
- 89 - PILAT, S., GODLEWICZ, M. U.S. Patent No. 2,188,012. 1936 apud STAHL, E., SCHUTZ, E., MANGOLD, H.K. Extraction of seed oils with liquid and supercritical carbon dioxide. **J. Agric. Food Chem.**, [s.l.], v.28, n.6, p.1153-1157, 1980.
- 90 - REED, T.M. and GUBBINS, K.E., **Applied Statistical Mechanics**, Ed. **Mcgraw-Hill**, 1973.
- 91 - REDLICH, O. and KWONG, J.N.S., An equation of state, **Chem. Reviews**, v.44, p.233-244, 1949.
- 92 - REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. and SHERWOOD, T.K., **The Properties of Gases and Liquids**, New York: Mcgraw-Hill Book Company, 1977.
- 93 - REVERCHON, E., DONSI, G., OSSÉO, L.S. Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices. **Ind. Eng. Chem. Res.**, [s.l.], v.32, n.11, p.2721-2726, 1993.
- 94 - REVERCHON, E., OSSÉO, L.S. Supercritical CO₂ extraction of basil oil: characterization of products and process modeling. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s.l.], v.7, n.3, p.185-190, 1994.

- 95 - REVERCHON, E., DELLA PORTA, G. and GORGOGNONE, D., Supercritical carbon dioxide fractionation of jasmine concrete, **The Journal of Supercritical Fluids**, v.8, p.60-65, 1995.
- 96 - RICHTER, M. e SOVOVÁ, H., The solubility of two monoterpenes in supercritical carbon dioxide, **Fluid Phase Equilibria**, v.85, p.285-300, 1993.
- 97 - RIZVI, S.S.H., BENADO, A.L., ZOLLWEG, J.A., DANIELS, J.A. Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modelling methods. **Food Technology**, [s.l.], v.40, n.6, p.55-64, 1986.
- 98 - ROBEY, R., Emerging applications of supercritical fluid extraction technology, **Carbon Dioxide Technology Seminar**, OAK Brook Hills, Illinois, 1991.
- 99 - ROCHA, S.R.P., **Extração de compostos voláteis de carvões minerais utilizando-se fluidos supercríticos**, Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado, 1995.
- 100 - ROSENGARTEN Jr., F. **The book of spices**. Philadelphia: Livingston Pub. Co., 1969. p.484.
- 101 - SCHAEFFER, S.T., ZALKOW, L.H. e TEJA, A.S., Extraction and isolation of chemotherapeutic pyrrolizidine alkaloids from plant substrates, **Supercritical Fluid Science and Technology**, p.417-433, 1989.
- 102 - SCHULTZ, W.G., RANDALL, J.M. Liquid carbon dioxide for selective aroma extraction. **Food Technology**, Albany, v.24, n.11, p.1282-1286, november, 1970.

103 - SHARMA, A.K., PROKOPCZYK, B. e HOFFMANN, D., Supercritical fluid extraction of moist snuff, **J. Agric. Food Chem.**, v.39, p.508-510, 1991.

104 - SNYDER, J.M., FRIEDRICH, J.P., CHRISTIANSON, D.D. Effect of moisture and partide size on the extractability of oils from seeds with supercritical CO₂. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, [s.l.], v.61, n.12, p.1851-1856, 1984.

105 - SOAVE, G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, **Chemical Engineering Science**, v.27, p.1197-1203, 1972.

106 - SOMAYAJULU, G.R., Estimation procedures for critical constants, **J. Chem. Eng. Data**, v.34, p.106-120, 1989.

107 - SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ - Modelling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v.49, p.409-414, 1994.

108 - SOVOVÁ, H., KUCERA, J. and JEZ, J., Rate of the vegetable oil extraction with supercritical carbon dioxide - II.Extraction of grape oil., **Chemical Engineering Science**, v.49, p.415-420, 1994.

109 - STABY, A., FORSKOV, T. e MOLLERUP, J., Phase equilibria of fish oil fatty acid ethyl esters in sub and supercritical carbon dioxide, **Fluid Phase Equilibria**, v.87, p.309-324, 1993.

110 - STAHL, E., SCHUTZ, E., MANGOLD, H.K. Extraction of seed oils with liquid and supercritical carbon dioxide. **J. Agric. Food Chem.**, [s.l.], v.28, n.6, p.1153-1157, 1980.

111 - STAHL, E. e GERARD, D., Solubility behavior and fractionation of essential oils in dense carbon dioxide. **Perfum. Flav.**, v.10, p.29-37, 1985.

112 - STRYJEK, R. and VERA, J.H., PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.64, p.323-333, 1986.

113 - STUART, G.R., **Extração subcrítica e supercrítica de óleo essencial de *Ocimum basilicum* L.**, Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado, 1995.

114 - SUNOL, A.K., PhD Thesis, **Virginia Polytechnic Institute and State University**, 1982.

115 - SUNOL, A.K. e BEYER, G.H., Mechanism of supercritical extraction of coal, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.29, p.842-849, 1990.

116 - SWIENTEK, R.J. Supercritical fluid extraction separates components in foods. **Food Proc.**, [s.l.], v.48, n.7, p.32-36, 1987.

117 - TEMELLI, F., CHEN, C.S. e BRADDOCK, R.J., Supercritical fluid extraction in citrus oil processing, **Food Technology**, v.42, p.145-150, 1988.

118 - VIDAL LIMA, E., **Dissertação de Mestrado**, COPPE/UFRJ, 1991.

119 - VILLEGAS, J.H.Y. , **Comunicação Pessoal**, Universidade de São Paulo - São Carlos, 1995.

120 - WILLIAMS, D.F. Extraction with supercritical gases. **Chem. Eng. Sci.**, [s.l.], v.36, n.11, p.1769-1788, 1981.

121 - WONG, D.S.H. and SANDLER, S.I., A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state, **AIChE Journal**, v.38, p.671-680, 1992.

122 - WONG, D.S.H., ORBEY, H. and SANDLER, S.I., Equation of state mixing rule for nonideal mixtures using available activity coefficient model parameters and that allows extrapolation over large ranges of temperature and pressure, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.31, p.2033-2039, 1992.

123 - YOUNG, L.W., Supercritical fluid extraction, Annual Meeting Speech, Ioma Broadcaster, p.11-15, 1994.

124 - YU, J.M., HUANG, S.H. and RADOSZ, M., Phase behavior of reservoir fluids: supercritical carbon dioxide and cold lake bitumen, **Fluid Phase Equilibria**, v.53, p.429-438, 1989.

125 - ZOSEL, K. Separation with supercritical gases: Practical applications. **Angew Chem. Int. Ed. Engl.**, [s.l.], v.17, n.10, p.702-709, 1978.

Apêndice A

Constantes da equação de ANGUS *et alli* (1986)

$$Z = 1 + \omega \sum_{i=0}^9 \sum_{j=0}^6 b_{ij} (\tau - 1)^j (\omega - 1)^i \quad (\text{A.1})$$

onde: $\omega = \rho/\rho_1$ e $\tau = T_1/T$; $\rho_1 = 0.01063 \text{ mol/cm}^3$ e $T_1 = 304.2 \text{ K}$.

TABELA A.1 - Constantes da equação A.1 (ANGUS *et alli*, 1986)

j \ i	0	1	2	3	4
0	-0.725854437	-1.68332974	0.259587221	0.376945574	-0.670755370
1	0.447869183	1.26050691	5.96957049	15.4645885	19.4449475
2	-0.172011999	-1.83458178	-4.61487677	-3.82121926	3.60171349
3	0.00446304911	-1.76300541	-11.1436705	-27.8215446	-27.1685720
4	0.255491571	2.37414246	7.50925141	6.61133318	-2.42663210
5	0.0594667298	1.16974683	7.43706410	15.0646731	9.57496845
6	-0.147960010	-1.69233071	-4.68219937	-3.13517448	0.0
7	0.0136710441	-1.00492330	-1.63653806	-1.87082988	0.0
8	0.0392284575	0.441503812	0.886741970	0.0	0.0
9	-0.0119872097	-0.0846051949	0.0464564370	0.0	0.0

TABELA A.2 - Constantes da equação A.1 (ANGUS *et alli*, 1986)

j	5	6
i		
0	-0.871456126	-0.149156928
1	8.64880497	0.0
2	4.92265552	0.0
3	-6.42177872	0.0
4	2.57944032	0.0
5	0.0	0.0
6	0.0	0.0
7	0.0	0.0
8	0.0	0.0
9	0.0	0.0

Apêndice B

Corridas experimentais e parâmetros característicos de cada experimento

TABELAS B.1 até B.6

Altura do leito = 49.9 cm
 Fração de óleo de fácil acesso (adimensional) = 0.005
 Fração de óleo total (adimensional) = 0.01
 Porosidade = 0.5573

TABELAS B.1 até B.6

T = 310.15 K

TABELAS B.7 até B.13

T = 320.15 K

TABELA B.1 - Parâmetros específicos da corrida 1

Massa específica da fase leve (g/cm^3)	0.6865
Massa específica da fase sólida (g/cm^3)	0.4896
Solubilidade (góleo/gCO ₂)	0.00178
Velocidade Superficial (cm/min)	0.17
Ksa0 (min^{-1})	0.000074
Kfa0 (min^{-1})	0.008366
Pressão (bar)	100

TABELA B.2 - Parâmetros específicos da corrida 2

Massa específica da fase leve (g/cm^3)	0.6865
Massa específica da fase sólida (g/cm^3)	0.4896
Solubilidade (góleo/gCO ₂)	0.00172
Velocidade Superficial (cm/min)	0.178
Ksa0 (min^{-1})	0.00055
Kfa0 (min^{-1})	0.00534
Pressão (bar)	100

TABELA B.3 - Parâmetros específicos da corrida 3

Massa específica da fase leve (g/cm ³)	0.7504
Massa específica da fase sólida (g/cm ³)	0.4896
Solubilidade (góleo/gCO ₂)	0.00245
Velocidade Superficial (cm/min)	0.144
Ksa0 (min ⁻¹)	0.001397
Kfa0 (min ⁻¹)	0.0736
Pressão (bar)	120

TABELA B.4 - Parâmetros específicos da corrida 4

Massa específica da fase leve (g/cm ³)	0.7504
Massa específica da fase sólida (g/cm ³)	0.4896
Solubilidade (góleo/gCO ₂)	0.00245
Velocidade Superficial (cm/min)	0.137
Ksa0 (min ⁻¹)	0.002189
Kfa0 (min ⁻¹)	0.01147
Pressão (bar)	120

TABELA B.5 - Parâmetros específicos da corrida 5

Massa específica da fase leve (g/cm ³)	0.7882
Massa específica da fase sólida (g/cm ³)	0.4896
Solubilidade (góleo/gCO ₂)	0.00215
Velocidade Superficial (cm/min)	0.139
Ksa0 (min ⁻¹)	0.00264
Kfa0 (min ⁻¹)	0.00873
Pressão (bar)	140

TABELA B.6 - Parâmetros específicos da corrida 6

Massa específica da fase leve (g/cm ³)	0.8165
Massa específica da fase sólida (g/cm ³)	0.4896
Solubilidade (góleo/gCO ₂)	0.00200
Velocidade Superficial (cm/min)	0.135
Ksa0 (min ⁻¹)	0.00045
Kfa0 (min ⁻¹)	8.4x10 ⁻¹⁰
Pressão (bar)	160

TABELA B.7 - Parâmetros específicos da corrida 7

Massa específica da fase leve (g/cm ³)	0.4494
Massa específica da fase sólida (g/cm ³)	0.4896
Solubilidade (góleo/gCO ₂)	0.000550
Velocidade Superficial (cm/min)	0.244
Ksa0 (min ⁻¹)	0.0109
Kfa0 (min ⁻¹)	0.0225
Pressão (bar)	100

TABELA B.8 - Parâmetros específicos da corrida 8

Massa específica da fase leve (g/cm ³)	0.4494
Massa específica da fase sólida (g/cm ³)	0.4896
Solubilidade (góleo/gCO ₂)	0.000520
Velocidade Superficial (cm/min)	0.245
Ksa0 (min ⁻¹)	Não converge
Kfa0 (min ⁻¹)	Não converge
Pressão (bar)	100

TABELA B.9 - Parâmetros específicos da Corrida 9

Massa específica da fase leve (g/cm^3)	0.6337
Massa específica da fase sólida (g/cm^3)	0.4896
Solubilidade (góleo/ gCO_2)	0.00128
Velocidade Superficial (cm/min)	0.160
Ksa0 (min^{-1})	1.0×10^{-15}
Kfa0 (min^{-1})	0.0078
Pressão (bar)	120

TABELA B.10 - Parâmetros específicos da corrida 10

Massa específica da fase leve (g/cm^3)	0.6337
Massa específica da fase sólida (g/cm^3)	0.4896
Solubilidade (góleo/ gCO_2)	0.00128
Velocidade Superficial (cm/min)	0.174
Ksa0 (min^{-1})	0.00001
Kfa0 (min^{-1})	0.00485
Pressão (bar)	120

TABELA B.11 - Parâmetros específicos da corrida 11

Massa específica da fase leve (g/cm^3)	0.7042
Massa específica da fase sólida (g/cm^3)	0.4896
Solubilidade (góleo/ gCO_2)	0.00250
Velocidade Superficial (cm/min)	0.120
Ksa0 (min^{-1})	0.000402
Kfa0 (min^{-1})	0.088
Pressão (bar)	140

TABELA B.12 - Parâmetros específicos da corrida 12

Massa específica da fase leve (g/cm ³)	0.7042
Massa específica da fase sólida (g/cm ³)	0.4896
Solubilidade (góleo/gCO ₂)	0.00230
Velocidade Superficial (cm/min)	0.143
Ksa0 (min ⁻¹)	0.00127
Kfa0 (min ⁻¹)	0.00589
Pressão (bar)	140

TABELA B.13 - Parâmetros específicos da corrida 13

Massa específica da fase leve (g/cm ³)	0.7468
Massa específica da fase sólida (g/cm ³)	0.4896
Solubilidade (góleo/gCO ₂)	0.00280
Velocidade Superficial (cm/min)	0.147
Ksa0 (min ⁻¹)	0.00327
Kfa0 (min ⁻¹)	0.00863
Pressão (bar)	160

TABELAS B.14 até B.19

T = 310.15 K, Mesh 20-32

TABELAS B.20 até B.25

T=320.15 K, Mesh 20-32

Corrida 1

P=100 bar

Temperatura média do laboratório = 296.15 K

Massa específica do CO₂ (Calculada pela equação dos gases ideais) = 0.00181 g/cm³

Massa da amostra = 43,540 g

TABELA B.14 - Dados experimentais da corrida 1

Tempo (min)	Massa de Extrato (g)	Vazão (cm ³ /min)	Massa de CO ₂ (g)
20	0.011	235	8.513
40	0.024	235	17.026
60	0.044	235	25.539
80	0.064	235	34.052
100	0.090	240	42.746
120	0.103	235	51.259
165	0.127	240	70.820
195	0.149	240	83.860
230	0.164	235	98.757
270	0.184	225	115.058
320	0.201	225	135.433
360	0.212	220	151.371
400	0.217	200	165.860
419	0.222	200	172.742
460	0.227	210	188.336
520	0.232	205	210.613
580	0.240	200	232.347
620	0.250	200	246.836

Corrida 2

P=100 bar

Temperatura média do laboratório = 296.15 K

Massa específica do CO₂ (Calculada pela equação dos gases ideais) = 0.00181 g/cm³

Massa da amostra = 42.720 g

TABELA B.15 - Dados experimentais da corrida 2

Tempo (min)	Massa de Extrato (g)	Vazão (cm ³ /min)	Massa de CO ₂ (g)
22	0.013	230	9.165
42	0.022	235	17.678
62	0.047	235	26.192
82	0.061	235	34.702
102	0.085	235	43.212
132	0.095	235	55.980
172	0.122	235	73.005
222	0.139	235	94.286
270	0.164	230	114.281
310	0.187	230	130.944
360	0.200	240	152.678
400	0.227	240	170.065
460	0.248	230	195.059
520	0.260	230	220.053
571	0.264	235	241.759
611	0.268	235	258.784

Corrida 3

P=120 bar

Temperatura média do laboratório = 293.15 K

Massa específica do CO₂ (Calculada pela equação dos gases ideais) = 0.00183 g/cm³

Massa da amostra = 38.230 g

TABELA B.16 - Dados experimentais da corrida 3

Tempo (min)	Massa de Extrato (g)	Vazão (cm ³ /min)	Massa de CO ₂ (g)
20	0.008	220	8.051
40	0.023	220	16.102
61	0.045	220	24.152
81	0.059	210	31.837
101	0.083	210	39.521
121	0.117	210	47.206
141	0.134	205	54.708
171	0.171	210	66.235
201	0.195	210	77.762
240	0.235	200	92.034
285	0.259	200	108.501
330	0.275	195	124.557
360	0.280	180	134.437
390	0.287	190	144.866
425	0.291	190	157.034
450	0.298	190	165.725

Corrida 4

P=120 bar

Temperatura média do laboratório = 293.15 K

Massa específica do CO₂ (Calculada pela equação dos gases ideais) = 0.00183 g/cm³

Massa da amostra = 41.000 g

TABELA B.17 - Dados experimentais da corrida 4

Tempo (min)	Massa de Extrato (g)	Vazão (cm ³ /min)	Massa de CO ₂ (g)
25	0.010	190	8.691
40	0.023	190	13.906
60	0.043	190	20.859
80	0.055	190	27.812
100	0.087	180	34.399
118	0.119	200	40.985
138	0.136	190	47.938
158	0.145	190	54.891
178	0.154	200	62.210
198	0.173	200	69.529
243	0.222	200	85.996
280	0.249	200	99.536
325	0.276	200	116.003
360	0.310	200	128.811
400	0.314	195	143.083
425	0.319	190	151.774
450	0.321	190	160.465
475	0.323	190	169.156

Corrida 5

P=140 bar

Temperatura média do laboratório = 294.15 K

Massa específica do CO₂ (Calculada pela equação dos gases ideais) = 0.001823 g/cm³

Massa da amostra = 41.730 g

TABELA B.18 - Dados experimentais da corrida 5

Tempo (min)	Massa de Extrato (g)	Vazão (cm ³ /min)	Massa de CO ₂ (g)
20	0.001	220	8.023
40	0.005	205	15.494
60	0.015	210	23.158
80	0.044	210	30.817
100	0.073	200	38.840
120	0.102	200	46.863
140	0.119	210	54.522
150	0.130	210	58.351
170	0.145	200	66.374
190	0.166	210	74.033
220	0.184	210	85.521
250	0.211	200	96.462
280	0.245	210	107.950
300	0.255	210	115.609
330	0.271	210	127.097
360	0.295	210	138.585
390	0.309	210	150.073
420	0.317	210	161.561
450	0.322	210	173.049

Corrida 6

P=160 bar

Temperatura média do laboratório = 293.15 K

Massa específica do CO₂ (Calculada pela equação dos gases ideais) = 0.00183 g/cm³

Massa da amostra = 41.030 g

TABELA B.19 - Dados experimentais da corrida 6

Tempo (min)	Massa de Extrato (g)	Vazão (cm ³ /min)	Massa de CO ₂ (g)
20	0.000	210	7.685
40	0.001	200	15.004
60	0.006	215	22.871
80	0.029	215	30.739
110	0.074	210	42.266
130	0.095	215	50.134
150	0.127	210	57.819
170	0.144	210	65.504
190	0.159	210	73.189
220	0.177	210	84.716
250	0.188	210	96.243
280	0.207	210	107.770
300	0.219	205	115.272
330	0.229	205	126.525
360	0.241	200	137.503
400	0.256	200	152.141
440	0.264	210	167.511

Corrida 7

P=100 bar

Temperatura média do laboratório = 294.15 K

Massa específica do CO₂ (Calculada pela equação dos gases ideais) = 0.001823 g/cm³

Massa da amostra = 39.120 g

TABELA B.20 - Dados experimentais da corrida 7

Tempo (min)	Massa de Extrato (g)	Vazão (cm ³ /min)	Massa de CO ₂ (g)
21	0.005	200	7.659
40	0.007	200	15.317
60	0.013	200	22.959
90	0.018	210	34.447
120	0.021	210	45.935
150	0.029	210	57.423
180	0.035	210	68.911
210	0.042	210	80.399
255	0.058	210	97.631
300	0.068	200	114.042
345	0.083	210	131.274
390	0.096	210	148.506
435	0.104	210	165.738
480	0.114	220	183.790
510	0.121	210	195.278

Corrida 8

P=100 bar

Temperatura média do laboratório = 294.15 K

Massa específica do CO₂ (Calculada pela equação dos gases ideais) = 0.001823 g/cm³

Massa da amostra = 37.320 g

TABELA B.21 - Dados experimentais da corrida 8

Tempo (min)	Massa de Extrato (g)	Vazão (cm ³ /min)	Massa de CO ₂ (g)
20	0.006	210	7.658
40	0.008	210	15.317
60	0.014	210	22.976
90	0.018	210	34.464
120	0.021	210	45.952
150	0.027	210	57.440
180	0.033	210	68.928
210	0.041	215	80.690
258	0.051	210	99.071
300	0.064	200	114.388
345	0.080	200	130.799
390	0.089	210	148.031
435	0.096	200	164.442
480	0.105	210	181.674
510	0.109	215	193.435
540	0.111	210	204.923

Corrida 9

P=120 bar

Temperatura média do laboratório = 294.15 K

Massa específica do CO₂ (Calculada pela equação dos gases ideais) = 0.001823 g/cm³

Massa da amostra = 39.050 g

TABELA B.22 - Dados experimentais da corrida 9

Tempo (min)	Massa de Extrato (g)	Vazão (cm ³ /min)	Massa de CO ₂ (g)
20	0.007	200	7.294
40	0.012	200	14.588
60	0.021	200	21.882
90	0.034	200	32.823
120	0.051	200	43.764
150	0.068	200	54.705
180	0.085	210	66.193
210	0.100	190	76.587
240	0.114	200	87.528
285	0.128	180	102.300
330	0.142	190	117.891
375	0.158	190	133.481
420	0.170	180	148.251
450	0.177	180	158.098
490	0.185	190	171.957
530	0.192	180	185.086
570	0.200	180	198.215
600	0.202	180	208.062

Corrida 10

P=120 bar

Temperatura média do laboratório = 293.15 K

Massa específica do CO₂ (Calculada pela equação dos gases ideais) = 0.00183 g/cm³

Massa da amostra = 40.270 g

TABELA B.23 - Dados experimentais da corrida 10

Tempo (min)	Massa de Extrato (g)	Vazão (cm ³ /min)	Massa de CO ₂ (g)
20	0.006	210	7.685
40	0.010	210	15.369
60	0.018	210	23.054
80	0.027	205	30.556
110	0.043	205	41.809
130	0.055	210	49.494
150	0.074	200	56.813
180	0.097	210	68.340
210	0.108	210	79.867
240	0.122	210	91.394
270	0.138	210	102.921
300	0.170	215	114.723

Corrida 11

P=140 bar

Temperatura média do laboratório = 294.15 K

Massa específica do CO₂ (Calculada pela equação dos gases ideais) = 0.001823 g/cm³

Massa da amostra = 39.800 g

TABELA B.24 - Dados experimentais da corrida 11

Tempo (min)	Massa de Extrato (g)	Vazão (cm ³ /min)	Massa de CO ₂ (g)
30	0.011	180	9.847
60	0.036	180	19.694
90	0.070	170	28.994
120	0.106	180	38.841
150	0.126	180	48.688
170	0.146	180	55.252
200	0.163	170	64.552
220	0.172	190	71.481
240	0.188	170	77.681
270	0.207	180	87.528
300	0.217	180	97.375
330	0.222	180	107.222
360	0.234	180	117.069

Corrida 12

P=140 bar

Temperatura média do laboratório = 293.15 K

Massa específica do CO₂ (Calculada pela equação dos gases ideais) = 0.00183 g/cm³

Massa da amostra = 42.050 g

TABELA B.25 - Dados experimentais da corrida 12

Tempo (min)	Massa de Extrato (g)	Vazão (cm ³ /min)	Massa de CO ₂ (g)
20	0.007	180	6.587
40	0.020	180	13.174
60	0.028	180	19.761
80	0.046	180	26.348
110	0.070	180	32.935
130	0.093	190	39.888
150	0.114	200	47.207
170	0.130	200	54.526
190	0.147	200	61.845
217	0.170	190	71.231
250	0.190	190	82.703
270	0.205	200	90.022
300	0.219	195	100.726
330	0.239	190	111.155
360	0.254	190	121.584
390	0.264	190	132.013
420	0.273	200	142.991
450	0.283	180	152.872

Corrida 13

P=160 bar

Temperatura média do laboratório = 295.15 K

Massa específica do CO₂ (Calculada pela equação dos gases ideais) = 0.001817 g/cm³

Massa da amostra = 42.440 g

TABELA B.26 - Dados experimentais da corrida 13

Tempo (min)	Massa de Extrato (g)	Vazão (cm ³ /min)	Massa de CO ₂ (g)
20	0.006	210	7.633
40	0.013	200	14.900
60	0.025	210	22.535
80	0.055	210	30.167
110	0.110	210	41.616
130	0.147	210	49.249
150	0.171	210	56.882
170	0.189	210	64.514
190	0.211	210	72.147
217	0.233	215	82.697
250	0.265	215	95.591
270	0.287	210	103.224
300	0.305	210	114.673
330	0.322	210	126.122
360	0.340	205	137.298
390	0.353	205	148.474
420	0.358	205	159.650
450	0.365	205	171.199
470	0.369	205	178.277

Apêndice C

TABELA C.1 - Dados experimentais do óleo essencial de limão (KALRA *et alli*, 1987)

Componente	Líquido			Vapor		
	%w*	%w*	x(i)*	x(i)	%w*	y(i)
P=97.5 bar	T=323.15 K		Solubilidade = 0.0438 Kg óleo/ Kg CO ₂			
CO ₂	-	-	-	0.91054	-	0.98618
Limoneno	64.48	69.05	0.70175	0.06278	72.60	0.01014
Citral	14.23	15.24	0.13860	0.01240	10.37	0.00131
γ-Terpineno	7.90	8.46	0.08597	0.00769	8.69	0.00121
Sabineno	6.77	7.25	0.07368	0.00659	8.34	0.00116
Σ	93.38	100.0			100.0	

TABELA C.2 - Dados experimentais do óleo essencial de limão (KALRA *et alli*, 1987)

Componente	Líquido			Vapor		
	%w*	%w*	x(i)*	x(i)	%w*	y(i)
P=103.8 bar	T=353.15 K		Solubilidade = 0.0181 Kg óleo/ Kg CO ₂			
CO ₂	-	-	-	0.60069	-	0.99421
Limoneno	65.55	69.91	0.71015	0.28357	74.01	0.00446
Citral	13.87	14.79	0.13445	0.05369	5.35	0.00029
γ-Terpineno	7.67	8.18	0.08309	0.03318	7.72	0.00047
Sabineno	6.68	7.12	0.07232	0.02888	9.45	0.00057
Σ	93.77	100.0			96.53	

TABELA C.3 - Dados experimentais do óleo essencial de limão (KALRA *et alli*, 1987)

T (K)	P (bar)	Fração em massa (% w)			
		x CO ₂	x óleo	y CO ₂	y óleo
323.15	97.5	76.39	23.61	95.80	4.20
353.15	103.8	32.36	67.64	98.22	1.78

TABELA C.4 - Dados experimentais do óleo essencial de limão (KALRA *et alli*, 1987)

	Composição do óleo livre de solvente (% w [*])			
	323.15 K		353.15 K	
	x [*]	y [*]	x [*]	y [*]
α-Pineno	0.18	0.24	0.19	0.33
Sabineno	6.77	7.90	6.68	9.45
β-Pineno	1.066	1.23	1.01	1.46
Mirceno	0.32	0.38	0.31	0.41
Limoneno	64.48	68.80	65.55	74.01
γ-Terpineno	7.90	8.23	7.67	7.72
Terpinoleno	0.51	0.55	0.52	0.41
Nonanal	0.53	0.54	0.51	0.37
-	0.08	0.06	0.07	-
-	-	0.10	0.03	-
-	0.14	-	0.11	-
-	0.16	0.13	0.18	0.08
Terpineno-4-ol	0.27	0.21	0.26	0.09
α-terpineol	0.18	0.12	0.21	-
Neral	4.69	3.38	4.65	1.99
Geranial	9.54	6.45	9.22	3.36
-	0.05	0.03	0.05	-
Neril Acetato	0.56	0.34	0.51	0.12
Geranil Acetato	0.41	0.24	0.37	0.09
β-Cariofileno	0.23	0.13	0.21	-
α-Bergamoteno	0.30	0.16	0.28	-
β-Bisaboleno	1.10	0.53	0.96	0.12
-	0.54	0.26	0.47	-

Observação : Citral = Neral + Geranial

Apêndice D

TABELA D.1 - Constantes da expressão $\alpha(T)$ de AZNAR (1991)

Componente	m	n	Γ
Limoneno	1.00373	-0.02241	1.02779
Citral	1.06021	0.02497	0.83951
γ -Terpineno	0.95498	0.02704	1.06816
Sabineno	0.87977	0.03295	1.04379
β -Cariofileno	0.51064	0.19826	0.58396
Carvona	0.76282	0.15220	0.75387
Cineol	0.49756	0.18445	0.69306

TABELA D.2 - Constantes críticas e fator acêntrico dos componentes dos sistemas simulados obtidas pelo método de SOMAJAJULU (1988)

Componente	Tc	Pc	Vc	W
Limoneno	650.4	27.5	488.9	0.391
Citral	682.7	24.5	545.5	0.644
γ -Terpineno	659.0	26.8	493.1	0.376
Sabineno	638.1	28.2	498.3	0.348
β -Cariofileno	734.79	21.88	714.9	0.471
Carvona	691.55	26.59	504.9	0.595
Cineol	649.72	28.35	527.9	0.393

TABELA D.3 - Volume de líquido saturado e parâmetro de solubilidade dos componentes dos sistemas simulados

Componente	V(cm ³ /gmol)	$\delta(\text{cal/cm}^3)^{0.5}$
Limoneno	157.80	8.045
Citral	154.00	9.431
γ -Terpineno	165.15	8.548
Sabineno	156.00	8.415
β -Cariofileno	207.40	8.93
Carvona	157.07	10.18
Cineol	154.08	9.01

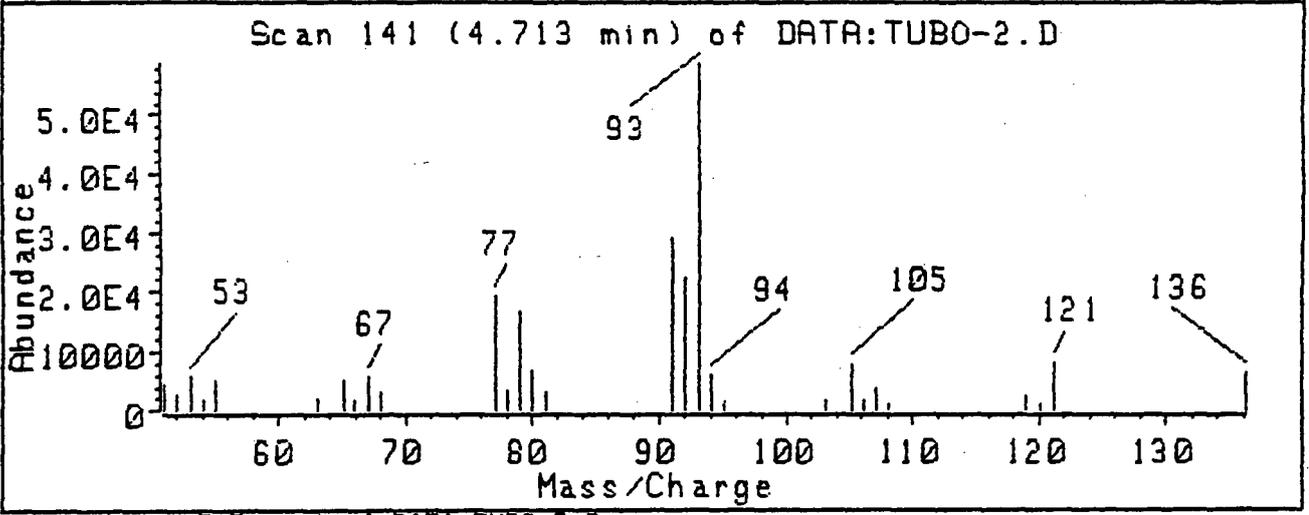
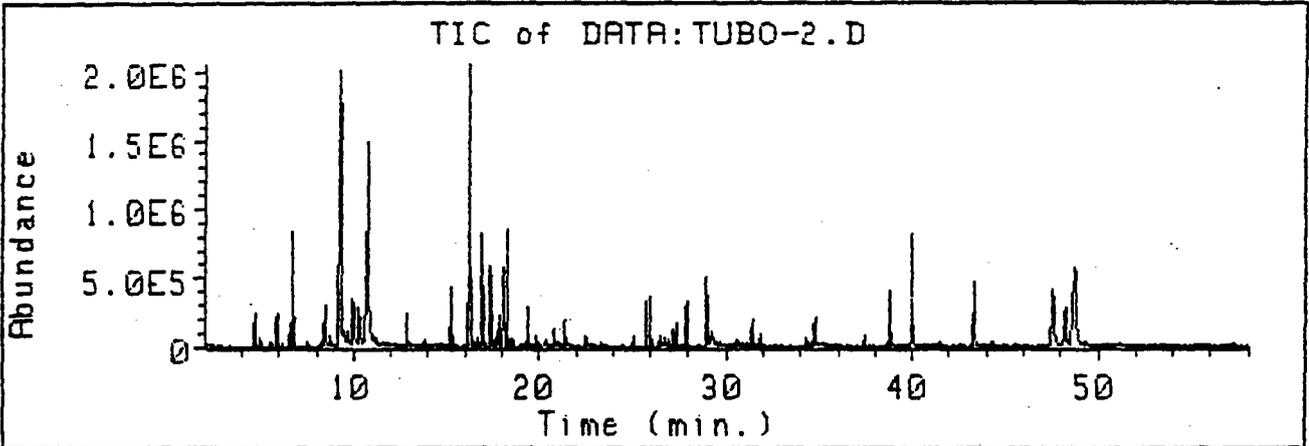
Como anteriormente visto, a aplicação da regra de mistura de Wong e Sandler necessita de um parâmetro k_{ij} para cada par binário do sistema. Estes parâmetros foram estimados seguindo a metodologia apresentada anteriormente e são apresentados em forma matricial, na seguinte ordem: CO₂ (1), Limoneno (2), Citral (3), γ -Terpineno (4) e Sabineno (5).

0.0	0.6375	0.765	0.6869	0.650
0.6375	0.0	0.0495	0.0208	0.0033
0.765	0.0495	0.0	0.021	0.038
0.6869	0.0208	0.021	0.0	0.0048
0.650	0.0033	0.038	0.0048	0.0

Os binários β -Carifileno-dióxido de carbono, Carvona-dióxido de carbono e Cineol-dióxido de carbono apresentam os seguintes k_{ij} , respectivamente: 0.817, 0.767 e 0.685.

Apêndice E

Neste apêndice encontram-se os espectros de massa dos compostos apresentados nas Tabelas 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 e 18.



Scan 141 (4.713 min) of DATA:TUBO-2.D
 JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.I 280

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
50.95	8	67.05	10	91.05	50	106.05	3
52.05	5	67.95	5	92.05	38	107.05	6
53.05	10	77.05	33	93.05	100	108.05	2
54.05	3	78.05	6	94.05	11	118.95	4
55.05	9	79.05	29	95.05	3	120.05	2
63.05	3	80.05	12	103.05	3	121.05	14
65.05	9	81.05	6	105.05	13	136.15	11
65.95	3						

LIBRARY SEARCH RESULTS

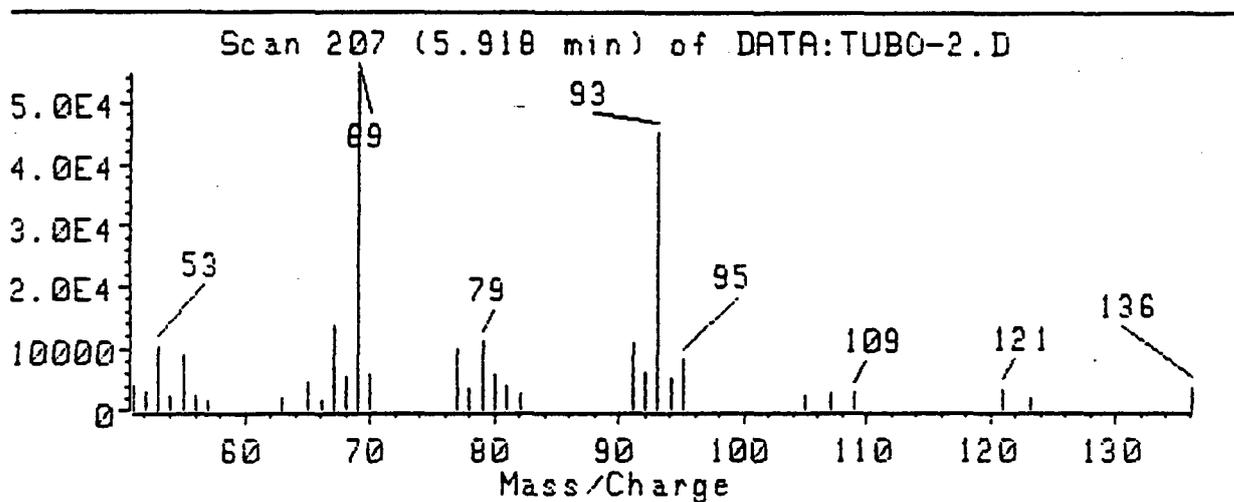
Scan 141 (4.713 min) of DATA:TUBO-2.0
 JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.1 280

Library file: NBS_REVE.L

Library name: NBS MASS SPECTRAL DATABASE

	CAS #	Library Index #	Match Quality
1: Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 2-methyl-5-(1-m	2867052	4817	9679
2: Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-1-(1-m	3387415	4819	9555
3: Bicyclo[4.1.0]hept-3-ene, 3,7,7-trimethy	13466789	4834	9546
4: Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 3,6,6-trimethy	4889832	4823	9543
5: Cyclohexene, 4-methylene-1-(1-methylethy	99843	4783	9378
6: Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methyl-1-(1-meth	58037879	4858	9349
7: Cyclopropane, 1,1-dimethyl-2-(3-methyl-1	68998210	4866	9327
8: Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 4-methyl-1-(1-m	28634891	4846	9315
9: Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethy	80568	4781	9195
10: 4-Carene, (1S,3S,6R)-(-)- (8CI)	5208504	4826	9175

Which match (1 to 10):



an 207 (5.918 min) of DATA:TUBO-2.0

SE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.1 280

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
51.05	8	65.05	8	79.05	20	95.05	15
52.05	6	66.15	3	80.05	10	104.95	4
53.05	19	87.05	25	81.05	7	107.05	5
54.05	4	68.05	10	82.15	5	109.05	5
55.05	17	69.05	100	91.05	20	121.05	6
56.05	4	70.05	11	92.05	11	123.15	4
57.05	3	76.95	18	93.05	82	136.15	7
62.95	4	78.05	7	94.05	9		

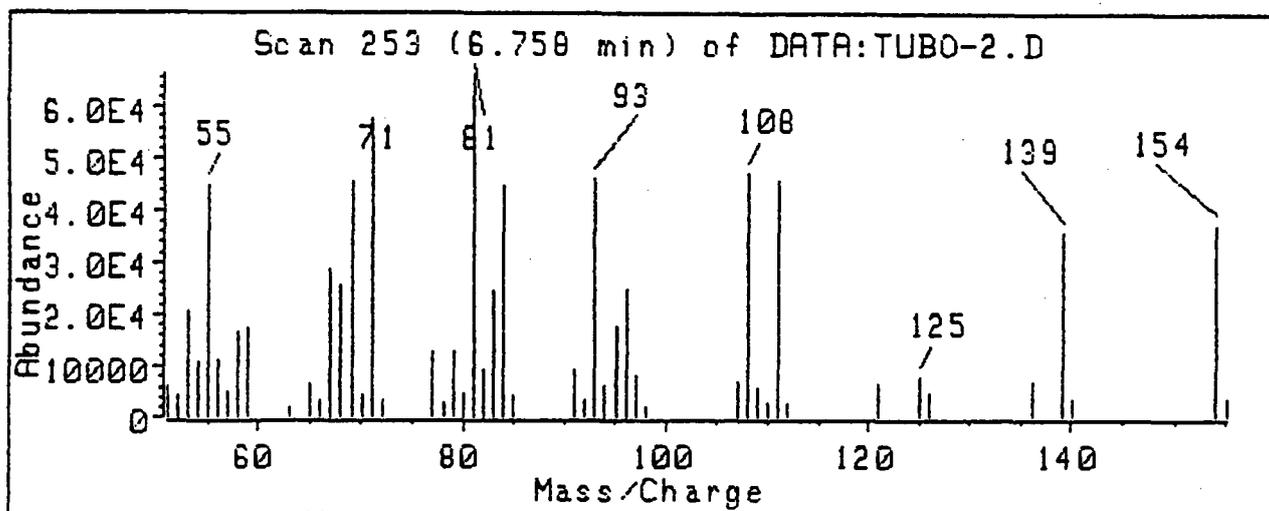
Scan 207 (5.918 min) of DATA:TUBO-2.D
 JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.I 280

Library file: NBS_REVE.L

Library name: NBS MASS SPECTRAL DATABASE

	CAS #	Library Index #	Match Quality
1: Ethanone, 1-cyclopropyl-2-(4-pyridinyl)-	6580956	9095	8424
2: Diphosphorous acid, tetraethyl ester (9C	21646991	22965	7893
3: 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, propan	105919	16899	7892
4: Butanoic acid, 3,7-dimethyl-2,6-octadien	106296	18837	7721
5: 2,6-Octadiene, 1-methoxy-3,7-dimethyl-,	2565824	10305	7717
6: Cyclohexene, 1-methyl-4-(5-methyl-1-meth	495614	16016	7703
7: Benzoic acid, 4-hydroxy-3,5-diiodo- (8C1	618768	33145	7643
8: 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-, acetat	115957	14787	7523
9: 1,6,10-Dodecatriene, 7,11-dimethyl-3-met	18794848	16060	7513
10: 3-Cyclohexene-1-methanol, .alpha.,4-dime	23178883	18556	7500

Which match (1 to 10):



Scan 253 (6.758 min) of DATA:TUBO-2.D
 JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.I 280

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
51.05	10	68.05	39	84.05	67	109.05	9
52.05	6	69.05	69	85.05	7	110.05	4
53.05	31	70.15	7	91.05	14	111.05	69
54.05	16	71.05	87	92.05	5	112.05	4
55.05	68	72.05	5	93.05	70	121.05	10
56.05	17	77.05	19	94.05	9	125.05	12
57.05	8	78.05	4	95.05	27	126.05	7
58.05	25	79.05	19	96.05	37	136.15	10
59.05	26	80.15	7	97.05	12	139.05	54
63.05	3	81.05	100	98.05	3	140.05	6
65.05	10	82.05	14	107.05	11	154.05	56
66.05	5	83.05	37	108.05	71	155.15	5
67.05	43						

LIBRARY SEARCH RESULTS

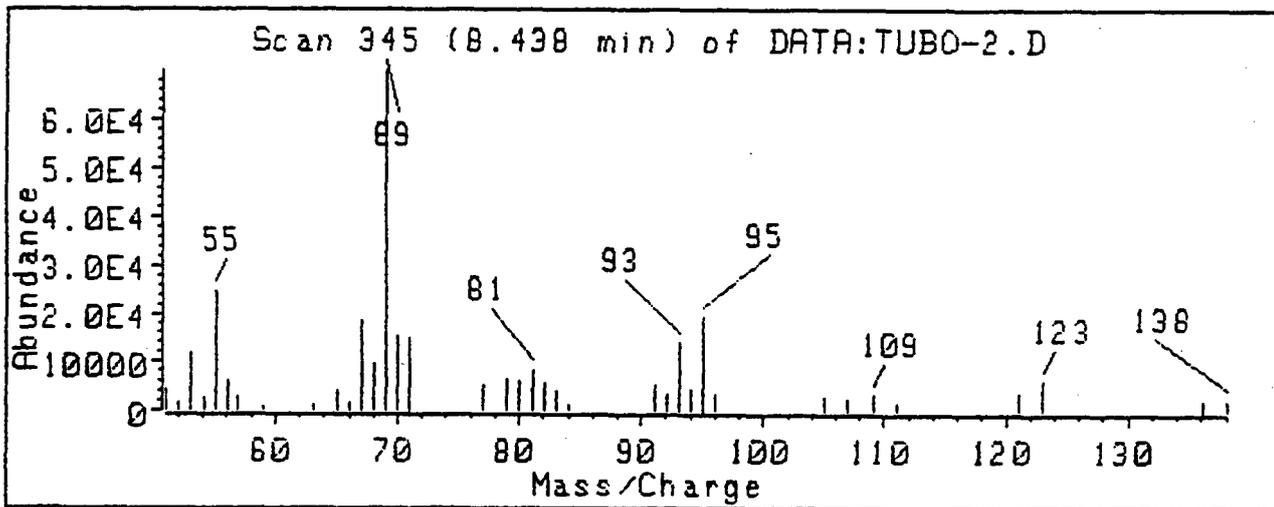
Scan 253 (6.758 min) of DATA:TUBO-2.D
 JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.I 280

Library file: NBS_REVE.L

Library name: NBS MASS SPECTRAL DATABASE

	CAS #	Library Index #	Match Quality
1: 3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methyl-	562743	7736	6114
2: 1,2-Cyclohexanediol, 3-methyl-6-(1-methyl-	42962936	11020	6079
3: Ketone, 2,2-dimethylcyclohexyl methyl (8	17983265	7790	5897
4: 3,8,11-Trioxatetracyclo[4.4.1.0 ^{2,4} .0 ^{7,9}]	50267135	7980	5863
5: Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,3,3-trimeth	1632731	7742	5784
6: 1-Naphthalenepropanol, .alpha.-ethenylde	55649428	26316	5712
7: 2-Oxabicyclo[2.2.2]octane, 1,3,3-trimeth	470826	7727	5678
8: 3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methyl-	20126765	7797	5646
9: 5-Caranol, trans,trans-(+)-(8C1)	6909224	7765	5570
10: 5-Hepten-3-one, 2-(5-ethenyl)tetrahydro-5	20482115	20309	5542

Which match (1 to 10):



Scan 345 (8.438 min) of DATA:TUBO-2.D

JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.I 280

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
50.95	6	66.05	3	81.05	12	96.05	5
52.05	3	67.05	27	82.05	8	105.05	4
53.05	17	68.05	14	83.05	6	107.05	3
54.15	4	69.05	100	84.05	2	109.05	5
55.05	35	70.05	22	91.05	8	111.05	2
56.05	9	71.05	22	92.05	5	121.05	6
56.95	4	77.05	8	93.05	20	123.05	9
59.05	2	79.05	9	94.05	7	136.15	3
63.05	2	80.05	9	95.05	28	138.05	3
65.05	6						

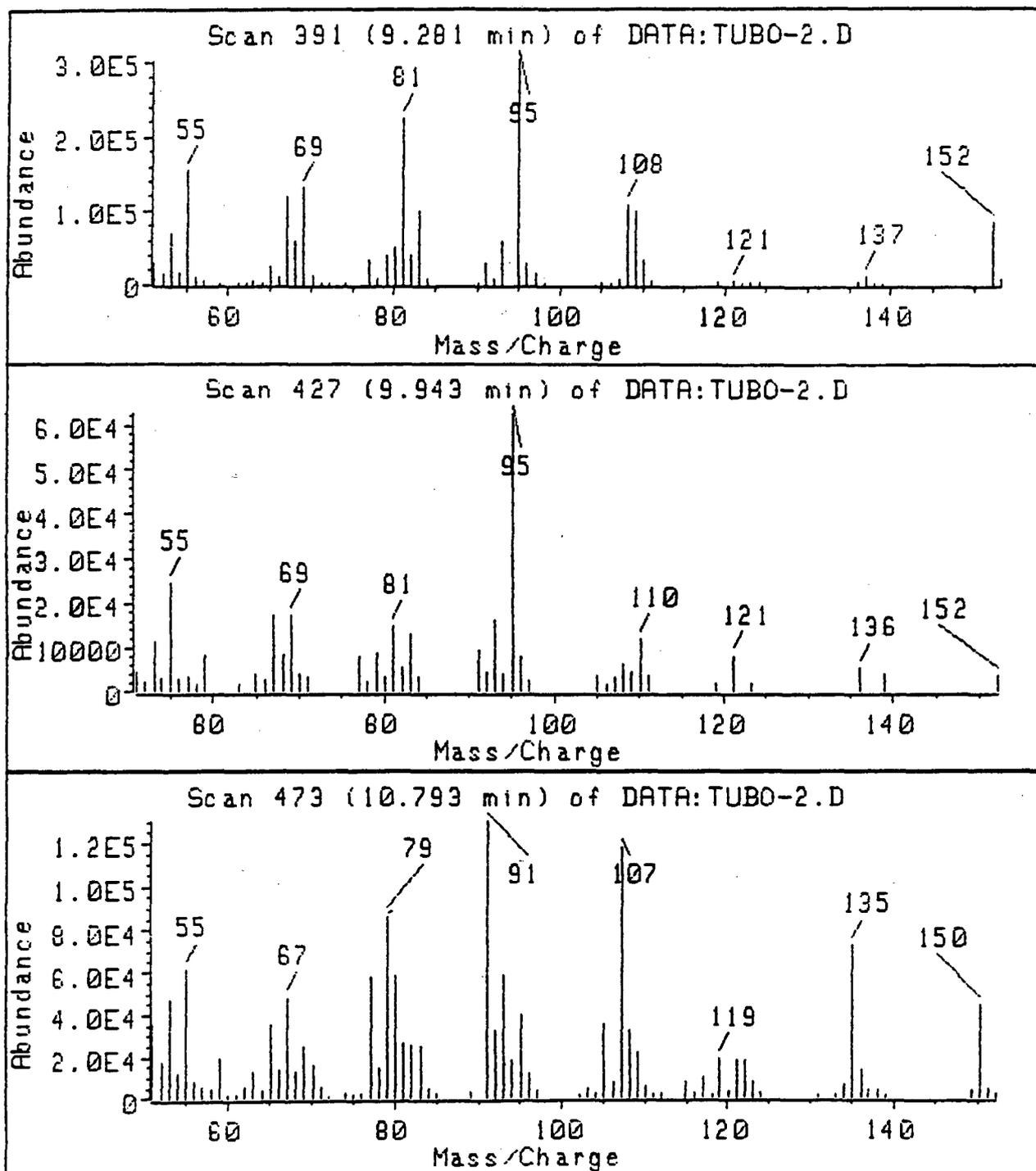
LIBRARY SEARCH RESULTS

Scan 345 (8.438 min) of DATA:TUBO-2.D
 JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.I 280

Library file: NBS_REVE.L
 Library name: NBS MASS SPECTRAL DATABASE

	CAS #	Library Index #	Match Quality
1: 2,6-Octadiene, 1-methoxy-3,7-dimethyl-,	2565824	10305	8842
2: 1,3-Dioxolane, 4-hexyl-2,2-bis(trifluoro	38274667	26378	8835
3: Silane, (3-methyl)-1,2-propadien-1-yl-3-y	24295792	24064	8423
4: Benzoic acid, 4-hydroxy-3,5-diiodo- (8C1	618768	33145	8341
5: 1,3-Dioxolane, 4-butyl-5-ethyl-2,2-bis(t	38363905	26380	8332
6: 2-Propenoic acid, 2-methyl-, 2-ethyl-2-I	3290924	30119	8289
7: 4-Nonene, 2,3,3-trimethyl-, (Z)- (9C1)	63830682	10386	8279
8: 1-Hexyn-3-ol, 3,5-dimethyl- (8C19C1)	107540	3529	8262
9: 2-Propynenitrile, 3-fluoro- (9C1)	32038838	192	8245
10: 1,3-Dioxolane, 4-butyl-5-ethyl-2,2-bis(t	38363916	26381	8225

Which match (1 to 10):



Scan 475 (10.793 min) of DATA:TUBO-2.D

JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.I 280

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
55		67		79		91	
107		119		135		150	

51.05	27	70.05	12	94.05	14	119.05	15
52.05	14	71.05	4	95.05	31	120.05	3
53.05	36	72.15	1	96.05	10	121.05	14
54.05	10	73.95	2	97.05	3	122.05	14
55.05	48	74.95	1	102.05	1	123.05	6
56.05	7	76.05	2	103.05	4	124.05	2
57.05	4	77.05	45	104.05	2	130.95	1
58.05	4	78.05	11	105.05	27	133.05	1
59.05	15	79.05	66	106.15	6	134.05	5
60.05	1	80.05	45	107.05	91	135.05	56
61.05	1	81.05	20	108.05	25	136.15	10
62.05	4	82.05	20	109.05	17	137.05	3
62.95	10	83.05	19	110.05	5	138.15	3
64.05	3	84.05	3	111.05	1	139.05	1
65.05	27	85.05	2	112.05	2	149.15	3
66.05	11	89.05	2	114.95	6	150.05	34
67.05	37	91.05	100	116.05	2	151.05	4
68.05	10	92.05	25	117.05	7	152.05	2
69.05	19	93.05	45	118.15	2		

LIBRARY SEARCH RESULTS

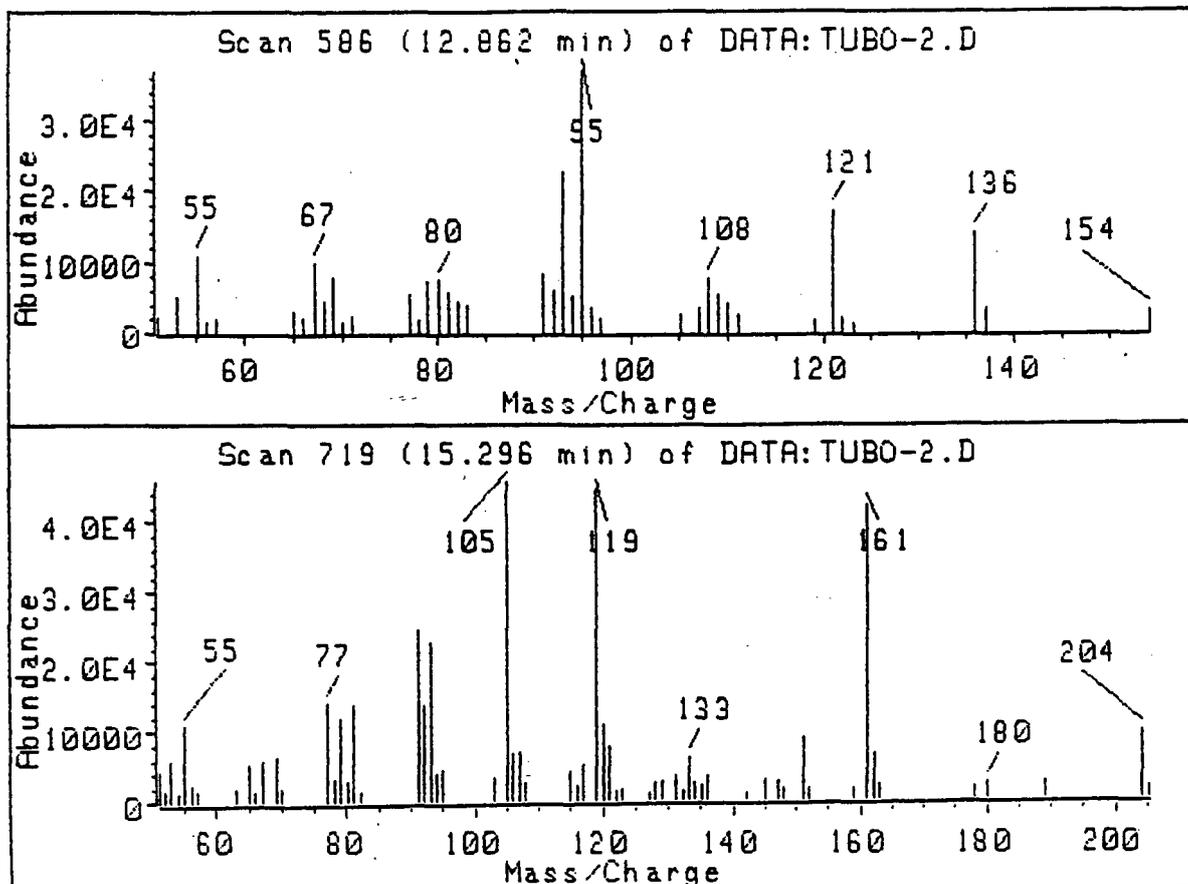
Scan 473 (10.793 min) of DATA:TUBO-2.D
 JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.1 280

Library file: NBS_REVE.L

Library name: NBS MASS SPECTRAL DATABASE

	CAS #	Library Index #	Match Quality
1: Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one, 4,6,6-tri	80579	7032	8400
2: Nitrous acid, 3-phenylpropyl ester (9CI)	28537555	9831	7962
3: 2,5-Cyclohexadien-1-one, 4-ethyl-3,4-dim	17429355	7000	7917
4: 2-Cyclohexen-1-ol, 4-ethyl-1,4-dimethyl-	55162555	7036	7896
5: 3-Cyclohexen-1-ol, 5-methylene-6-(1-meth	54274418	7096	7850
6: Tricyclo[3.2.1.0 ^{2,4}]octan-8-one, 3,3-dim	66930016	7101	7848
7: Oxiranecarboxylic acid, 3-phenyl-, ethyl	2272551	14040	7768
8: Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one, 4,6,6-tri	18309325	7082	7664
9: 1,3-Cyclohexadiene-1-carboxaldehyde, 2,6	116267	7041	7645
10: Cyclohexene, 4-ethyl-3-ethylidene- (9CI)	61233770	4863	7601

Which match (1 to 10):



Scan 719 (15.296 min) of DATA:TUBO-2.D

JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.I 280

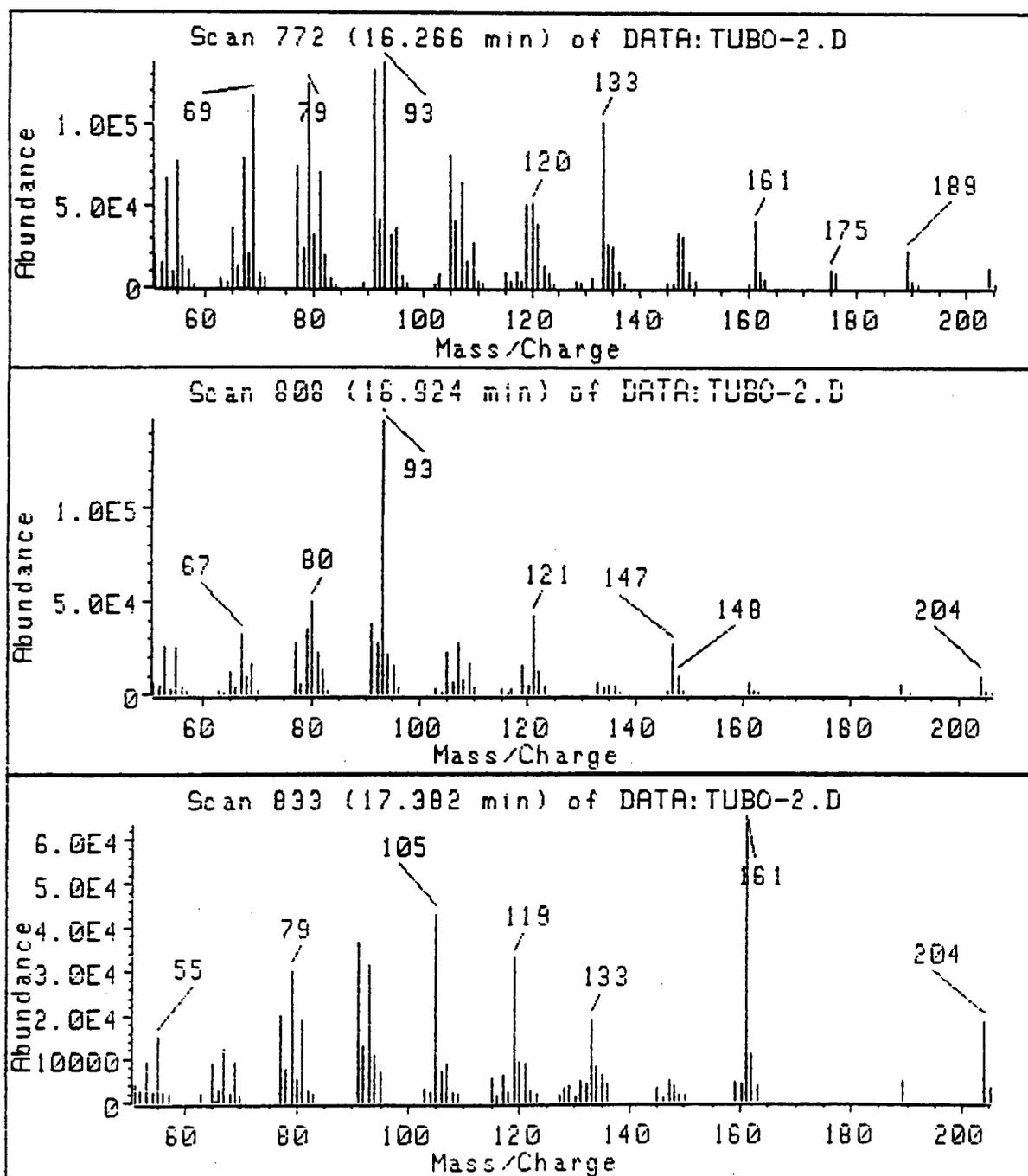
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
51.05	9	80.05	7	117.05	12	142.05	3
52.05	4	81.05	30	119.05	98	145.05	7
53.05	13	82.05	3	120.05	25	147.15	6
54.05	3	91.05	54	121.05	17	148.05	4
55.05	24	92.05	30	122.05	3	151.05	20
56.05	5	93.05	50	123.05	4	151.95	3
57.05	4	94.05	9	127.15	2	159.05	4
62.95	4	95.05	10	128.05	6	161.05	93
65.05	12	103.05	7	129.05	7	162.15	15
66.05	3	105.05	100	131.05	8	163.05	5
67.05	13	106.05	15	132.15	3	178.15	4
69.05	14	107.05	16	133.05	14	180.05	6
69.95	4	108.05	6	134.05	6	189.15	5
77.05	31	115.05	9	135.05	5	204.15	22
78.05	7	116.05	5	136.05	8	205.25	4
79.05	26						

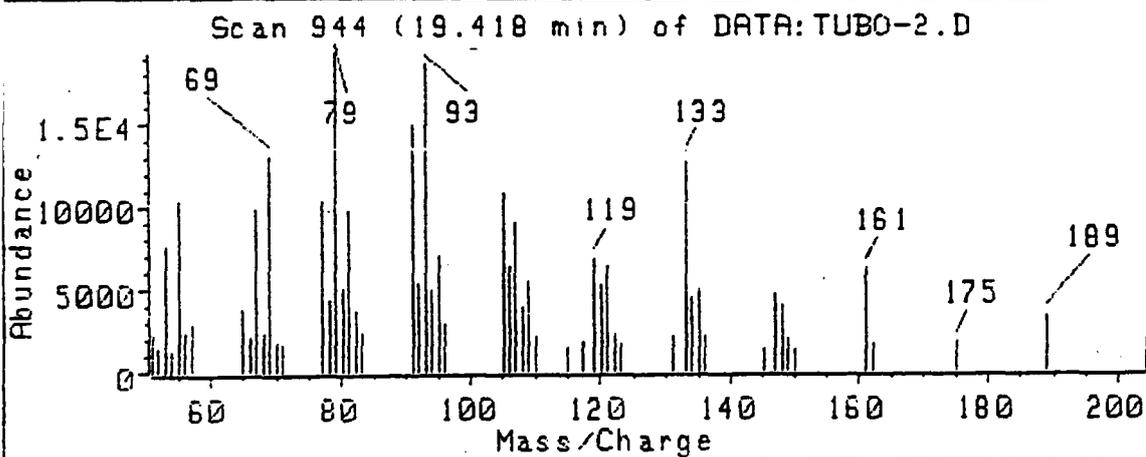
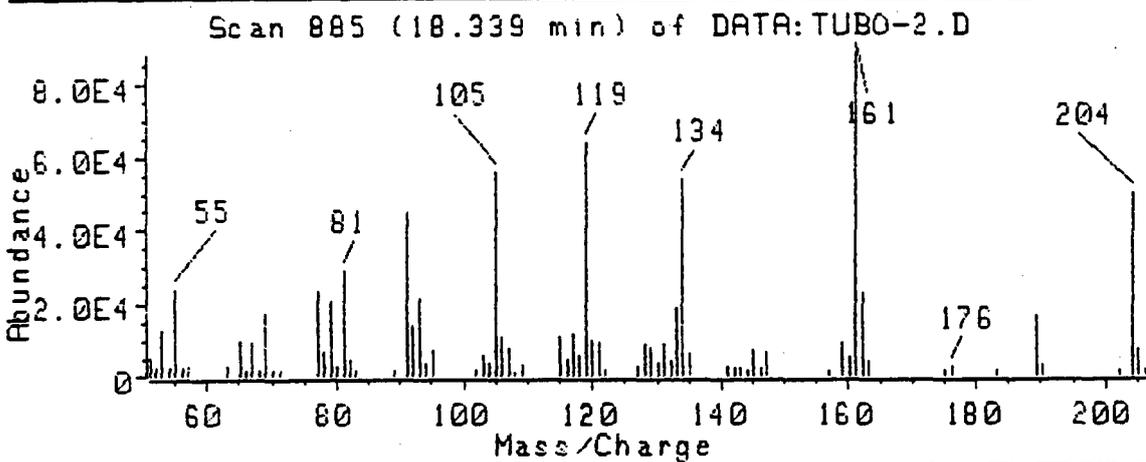
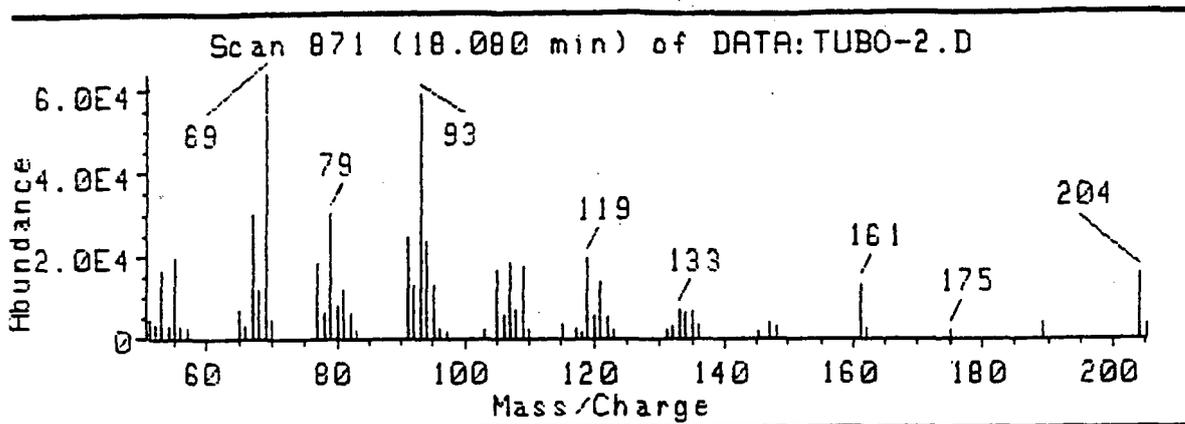
LIBRARY SEARCH RESULTS

Library file: NBS_REVE.L
 Library name: NBS MASS SPECTRAL DATABASE

	CAS #	Library Index #	Match Quality
1: Tricyclo[4.4.0.0 ^{2,7}]dec-3-ene, 1,3-diaet	3856255	16039	9773
2: 1H-Cyclopenta[1,3]cyclopropa[1,2]benzene	17699148	16058	9685
3: Tricyclo[4.4.0.0 ^{2,7}]dec-3-ene, 1,3-dimet	14912448	16051	9650
4: Naphthalene, 1,2,3,4,4a,7-hexahydro-1,6-	16728997	16053	9313
5: 5,6-Decadien-3-yne, 5,7-diethyl- (9C1)	61227892	13883	8580
6: Naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro	30021740	16075	8326
7: Azulene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4-d	88846	16005	8250
8: Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7	31983229	16076	8202
9: 1H-3a,7-Methanoazulene, 2,3,4,7,8,8a-hex	469614	16006	8150
10: Tricyclo[5.4.0.0 ^{2,8}]undec-9-ene, 2,6,6,9	5989082	16044	8122

Which match (1 to 10):





Scan 944 (19.418 min) of DATA:TUBO-2.D

JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.I 280

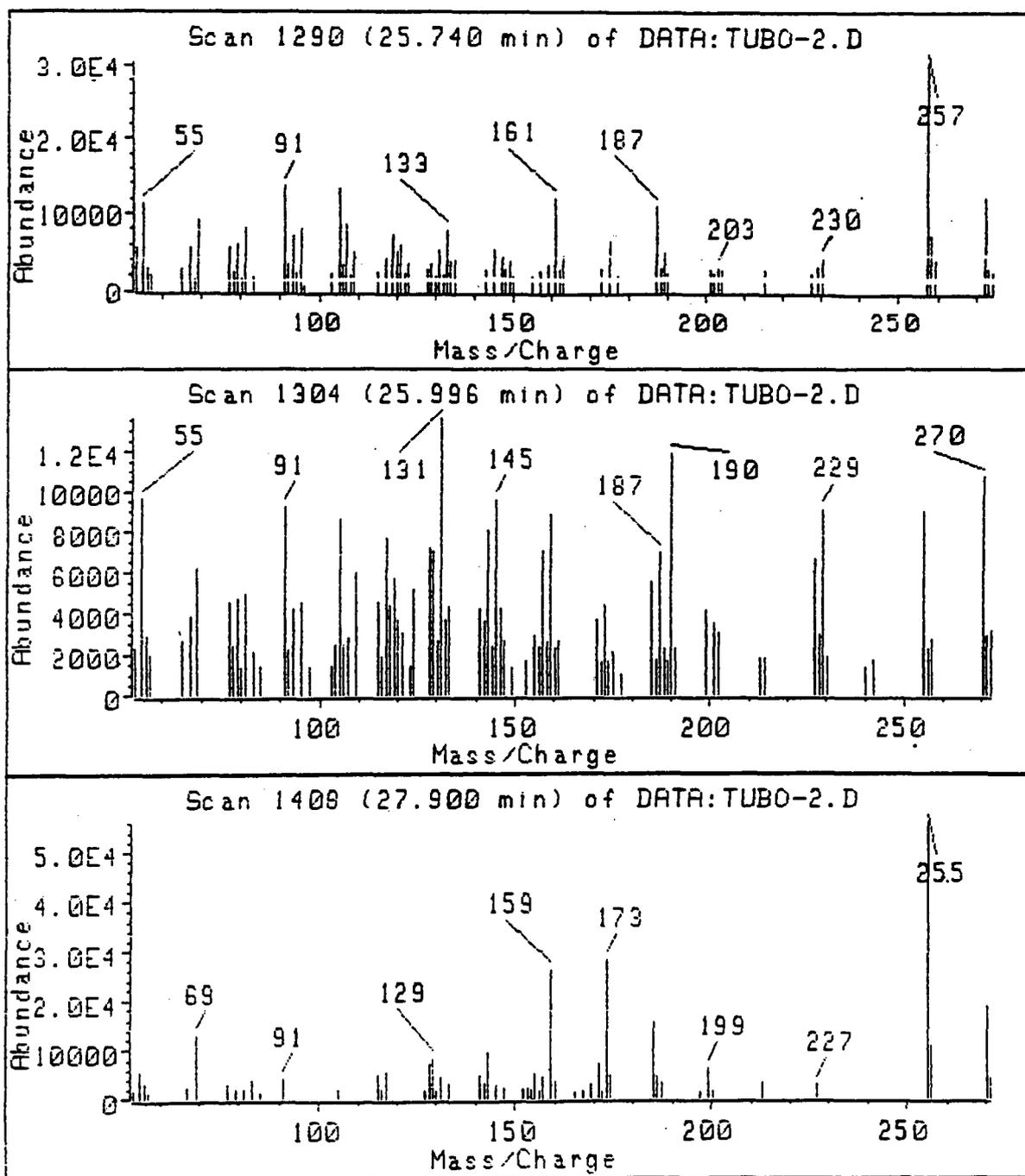
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
50.95	12	77.05	53	106.05	33	134.05	23
52.05	8	78.05	22	107.05	46	135.05	25
53.05	39	79.05	100	108.05	20	136.05	11
53.95	6	80.05	26	109.05	28	145.05	7
55.05	54	81.05	51	110.05	11	147.05	24
56.05	12	82.05	19	115.05	8	148.05	21
57.05	15	83.05	12	117.15	9	149.05	11
64.95	20	91.05	77	119.05	36	150.05	7
66.05	11	92.05	28	120.05	27	161.15	32
67.05	51	93.05	97	121.05	33	162.05	9
68.05	12	94.05	26	122.05	12	175.05	9
69.05	68	95.05	36	123.05	9	189.05	18
70.05	9	96.05	15	131.05	11	204.15	10
71.05	9	105.05	57	133.05	66		

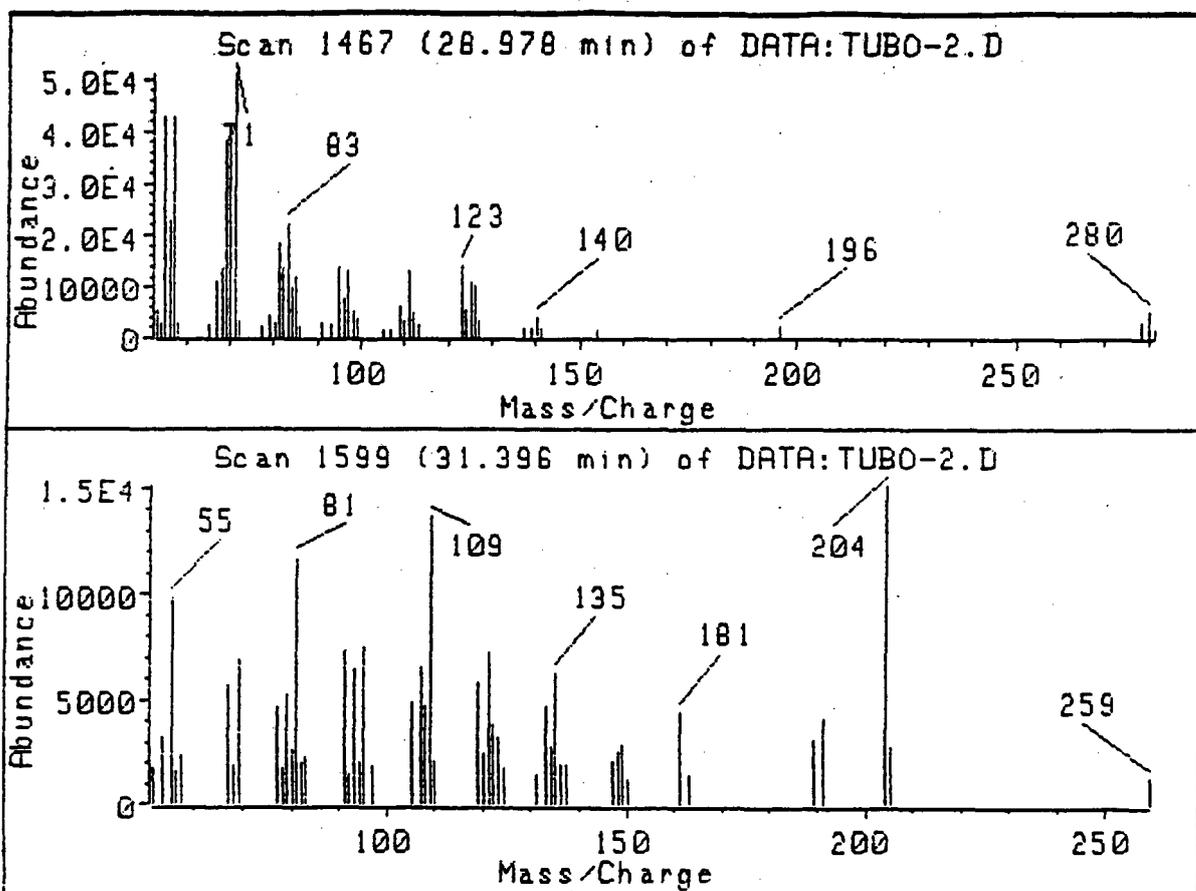
Scan 944 (19.418 min) of DATA:TUBO-2.D
 JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.1 280

Library file: NBS_REVE.L
 Library name: NBS MASS SPECTRAL DATABASE

	CAS #	Library Index #	Match Quality
1: Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 4,11,11-trime	13877935	16050	9333
2: Androstan-17-one, 3-ethyl-3-hydroxy-, (5	57344997	28676	8481
3: Cyclohexane, 1,5-diethenyl-3-methyl-2-me	74742351	9332	8302
4: Naphthalene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-	10219757	16047	8190
5: 5.alpha.-Androstan-17.beta.-ol, 2.beta.,	2136256	27574	8027
6: Naphthalene, decahydro-1,6-bis(methylene	54932900	16082	7962
7: Naphthalene, decahydro-1,6-bis(methylene	30021466	16074	7961
8: Kaur-16-en-18-oic acid, (4.beta.)- (9C)	20316041	27263	7912
9: Cyclohexane, 1,2-diethenyl-4-(1-methyl	34528955	11683	7807
10: Rhodium, [1,2-bis(.eta.2-ethenyl)-4-ethe	74811022	37842	7791

Which match (1 to 10):





Scan 1599 (31.396 min) of DATA:TUBO-2.D

JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.I 280

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
51.05	12	82.15	14	110.05	14	137.15	13
53.05	21	83.05	15	119.05	39	147.05	14
55.05	65	91.05	49	120.05	16	148.15	17
56.05	11	92.05	9	121.05	48	149.15	19
57.05	16	93.05	43	122.05	26	150.15	8
67.05	38	94.05	14	123.05	21	161.15	29
68.05	12	95.05	50	124.15	11	163.15	9
69.05	45	97.15	12	131.05	9	189.05	21
77.05	31	105.05	32	133.05	31	191.15	28
78.05	12	107.05	43	134.05	18	204.15	100
79.05	35	108.05	31	135.05	41	205.15	19
80.05	17	109.05	90	136.05	13	259.15	9
81.05	77						

LIBRARY SEARCH RESULTS

Scan 1599 (31.396 min) of DATA:TUBO-2.D

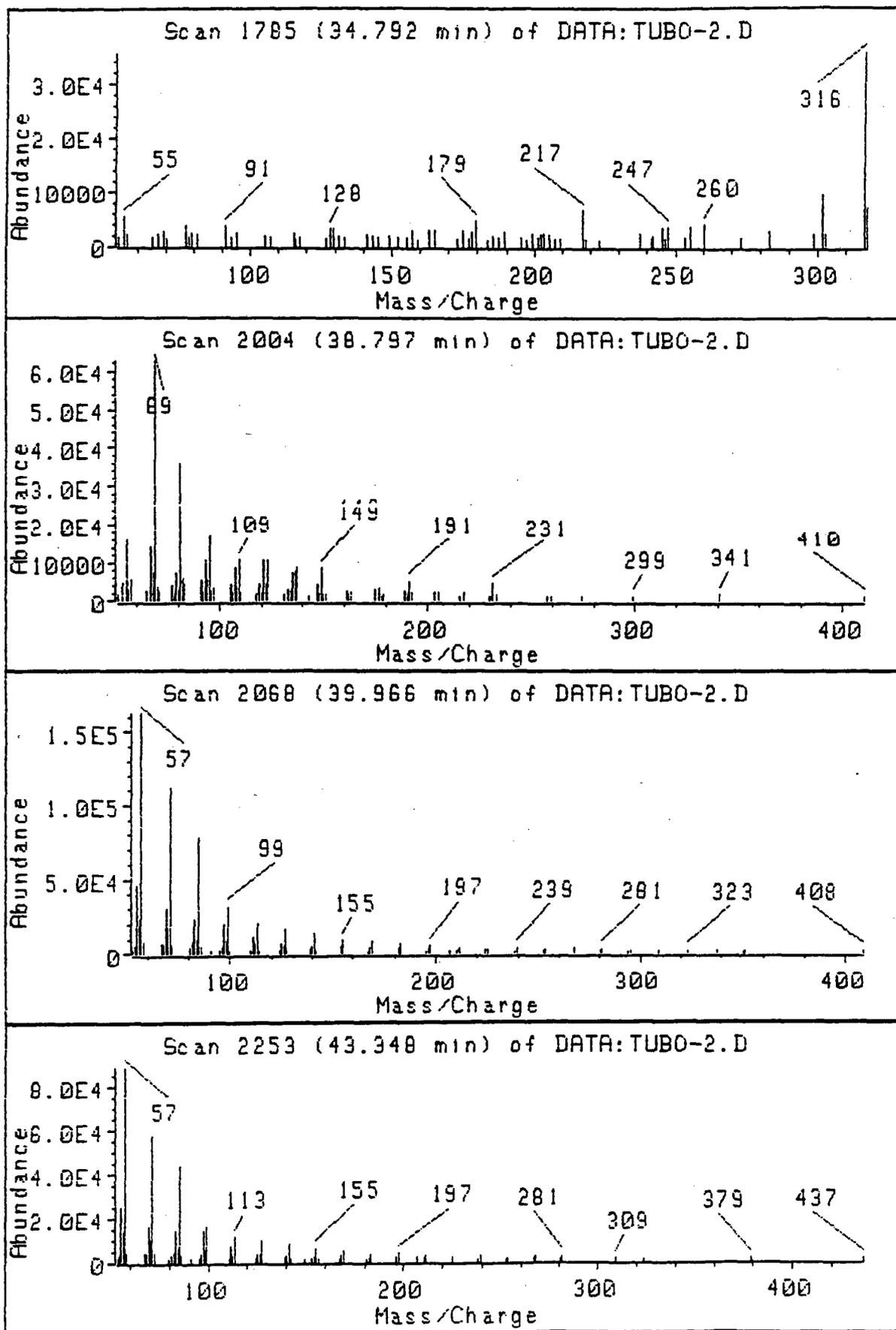
JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.I 280

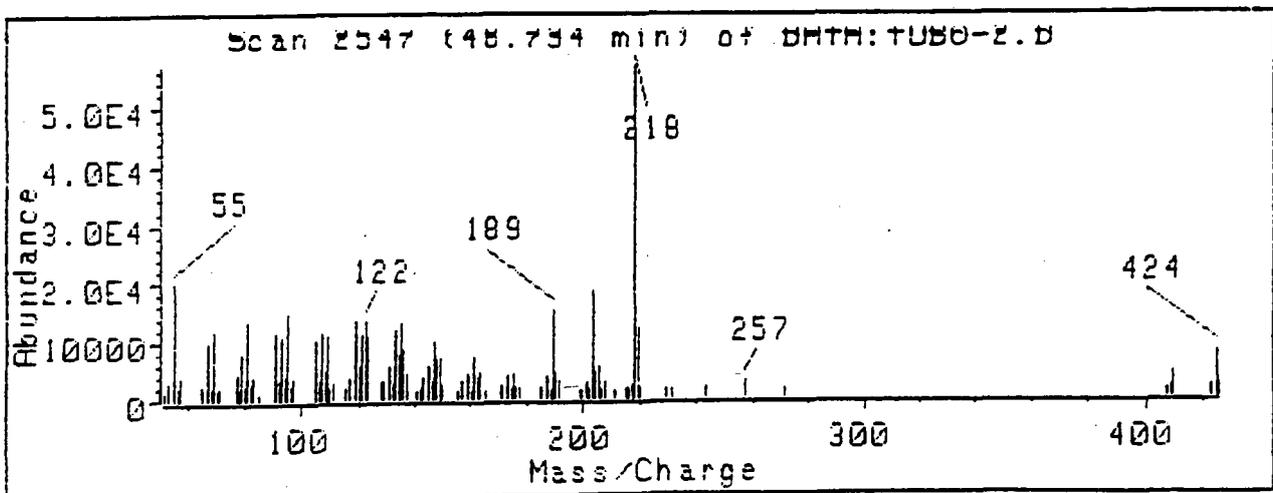
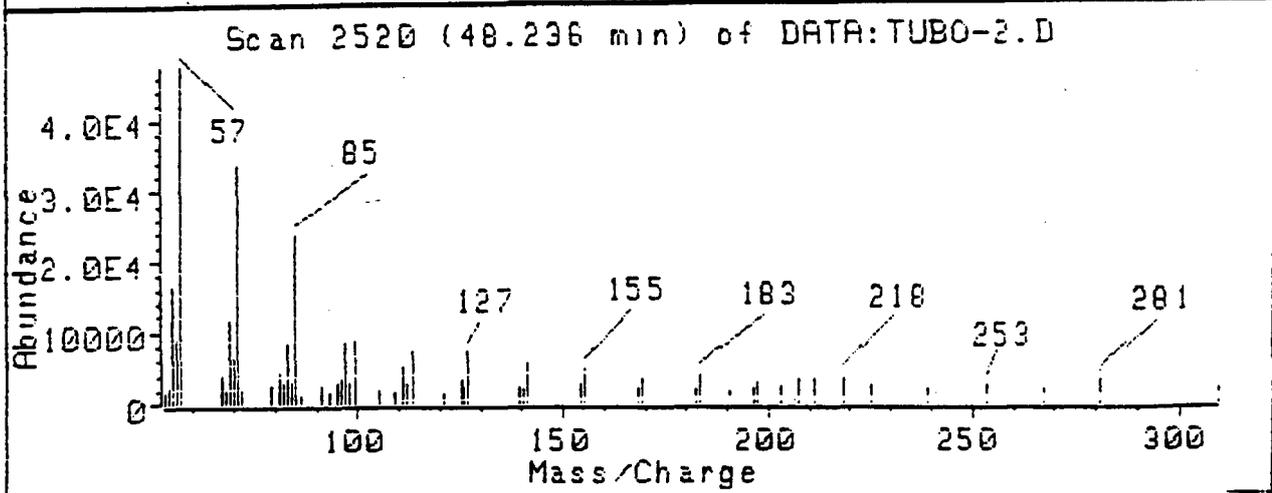
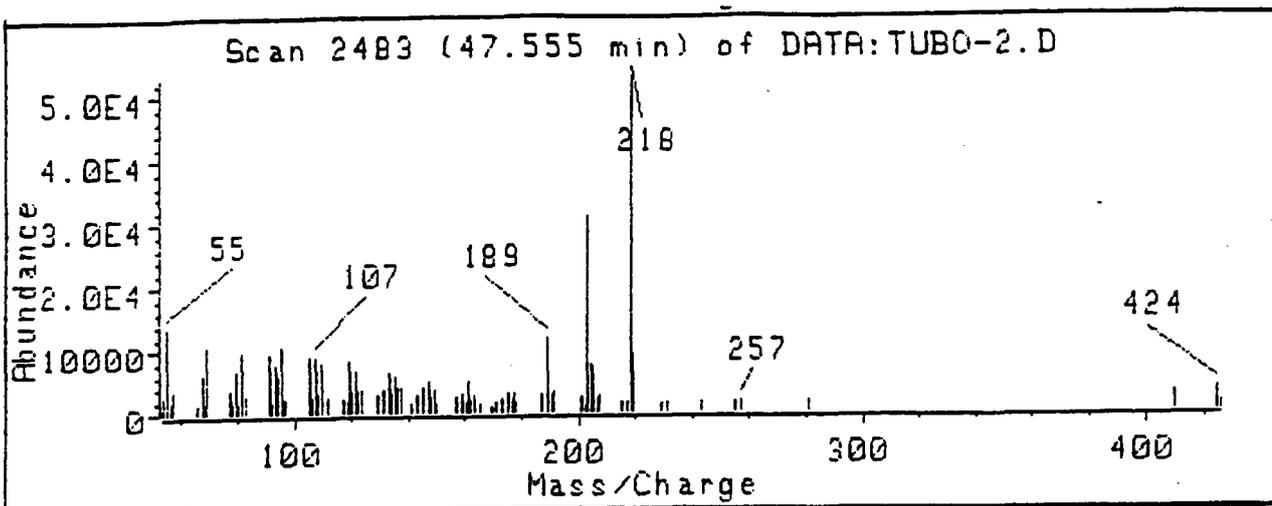
Library file: NBS_REVE.L

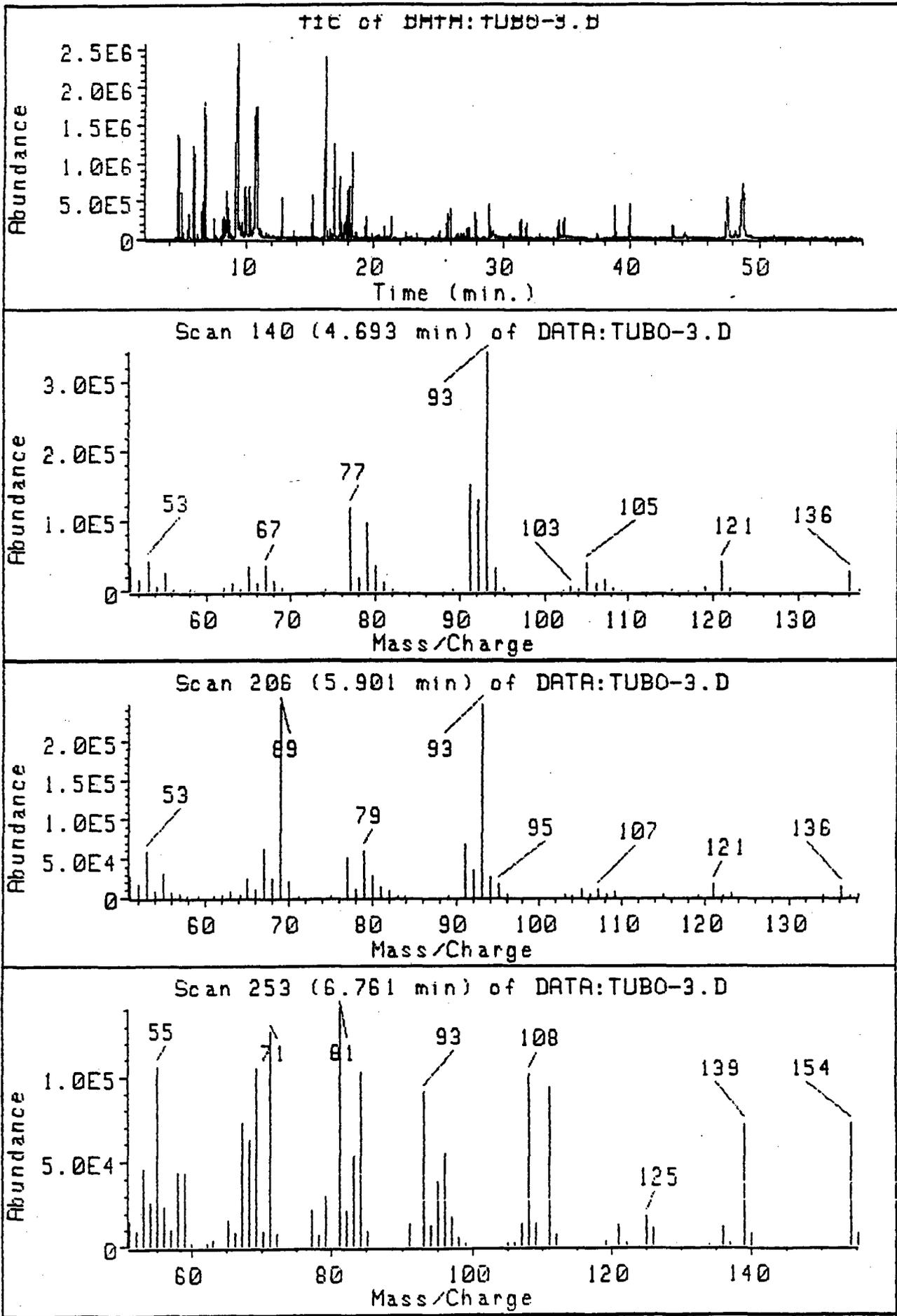
Library name: NBS MASS SPECTRAL DATABASE

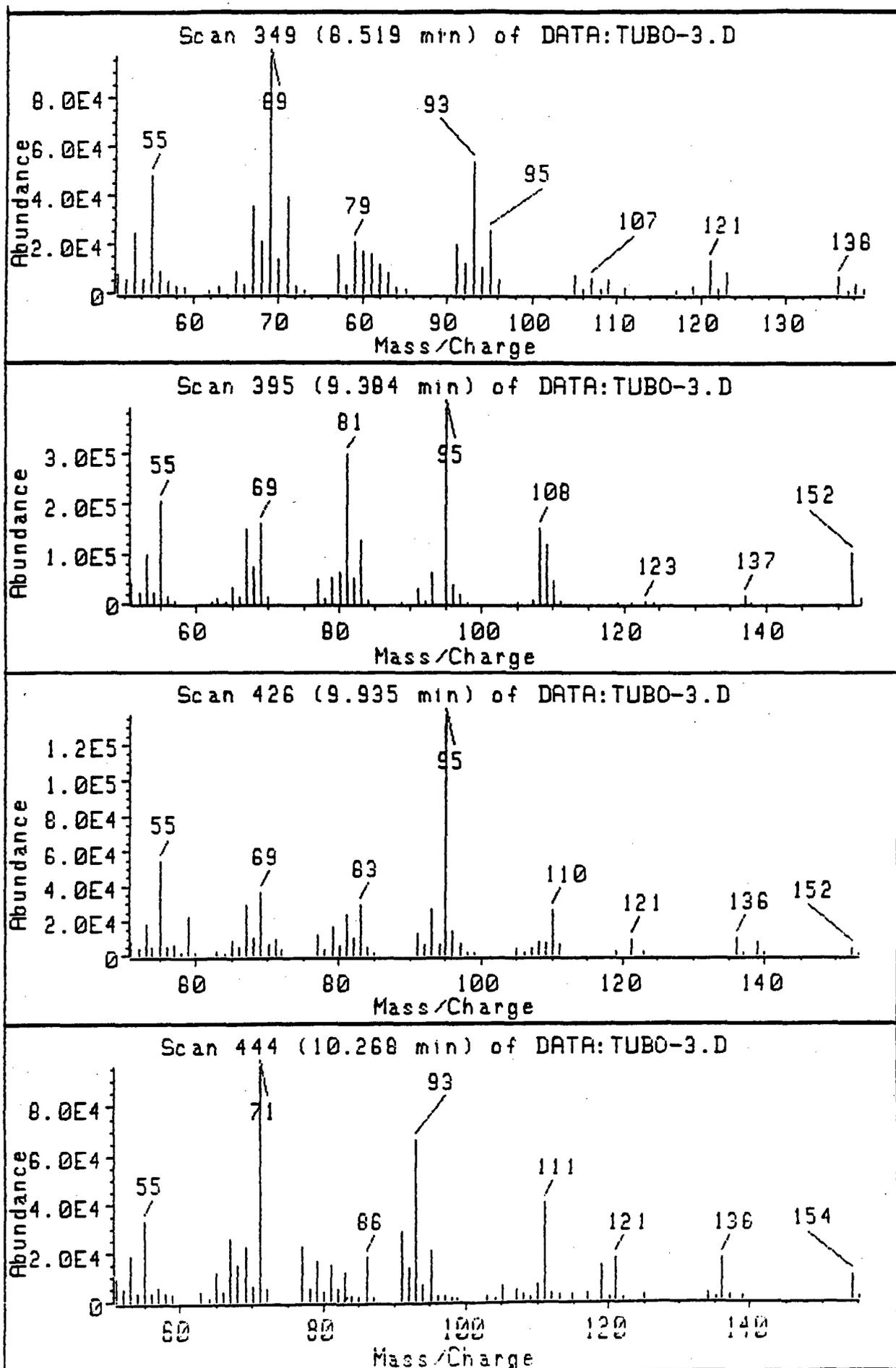
	CAS #	Library Index #	Match Quality
1: 1-Naphthalenepropanol, .alpha.-ethenylde	515037	27773	8219
2: 1-Naphthalenol, decahydro-4a-methyl-8-me	30951178	18558	6812
3: 2-Pentenoic acid, 5-(decahydro-5,5,8a-tr	24470482	27467	6650
4: 1H-Cyclopenta[a]pentalen-7-ol, decahydro	57984039	23514	6632
5: Androstane, 17,18-diiodo-, (5.alpha.,17.	56053113	36874	6605
6: 1-Naphthalenepropanol, .alpha.-ethenylde	4549126	27619	6244
7: D-Friedoolean-14-en-3-ol, (3.beta.)-(9C	127220	34660	6229
8: 1-Naphthalenepropanol, .alpha.-ethenylde	3650304	27618	6188
9: Cyclohexanol, 3-ethenyl-3-methyl-2-(1-me	35727456	18559	6077
10: Patchoulene (8C19C)	1405169	16031	6020

Which match (1 to 10):









Scan 444 (10.268 min) of DATA:TUBO-3.D
 JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.I 280

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
51.05	9377	70.05	6062	93.05	66472	113.05	3083
52.05	5012	71.05	96112	94.05	7051	114.95	3215
53.05	19160	72.05	5267	95.05	21016	117.05	3726
54.05	3757	77.05	22928	96.05	2680	119.05	15163
55.05	33368	78.05	5459	97.05	2269	120.15	1813
56.05	3428	79.05	16768	98.15	2114	121.05	18048
57.05	5566	80.15	3821	98.95	1566	122.15	1981
58.05	3534	81.05	15122	103.05	2206	125.05	2964
59.05	2874	82.05	5110	104.15	1531	134.15	3544
62.95	4072	83.05	11669	105.05	6335	135.15	1654
64.05	1355	84.05	2328	107.05	4613	136.05	17952
65.05	11638	85.05	1942	108.05	3233	137.15	3126
66.05	4199	86.05	18544	109.05	2126	138.95	2505
67.05	25984	87.05	1998	110.05	7090	154.15	10576
68.05	15246	91.05	29128	111.05	40568	155.15	1621
69.05	22808	92.05	13821	112.05	3505		

LIBRARY SEARCH RESULTS

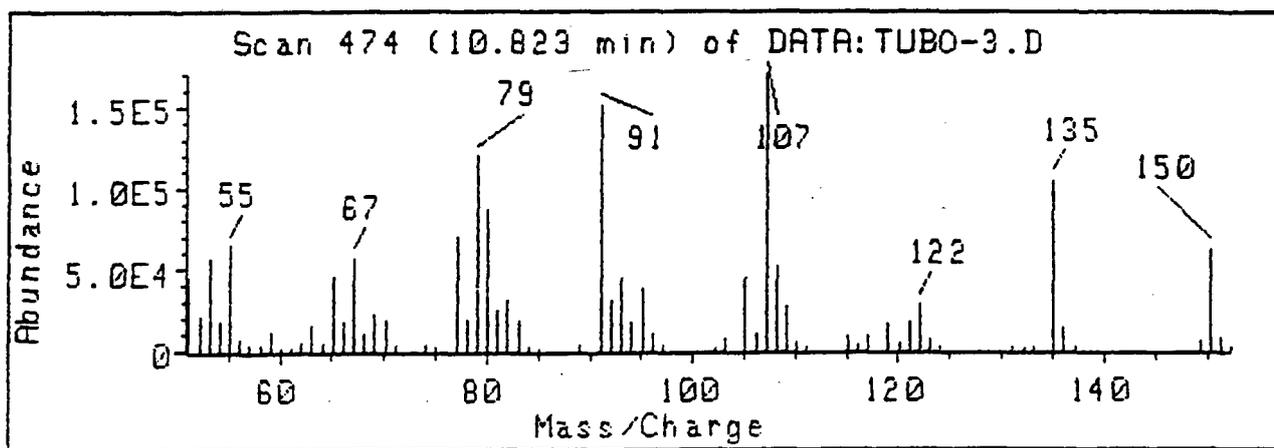
Scan 444 (10.268 min) of DATA:TUBO-3.D
 JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.I 280

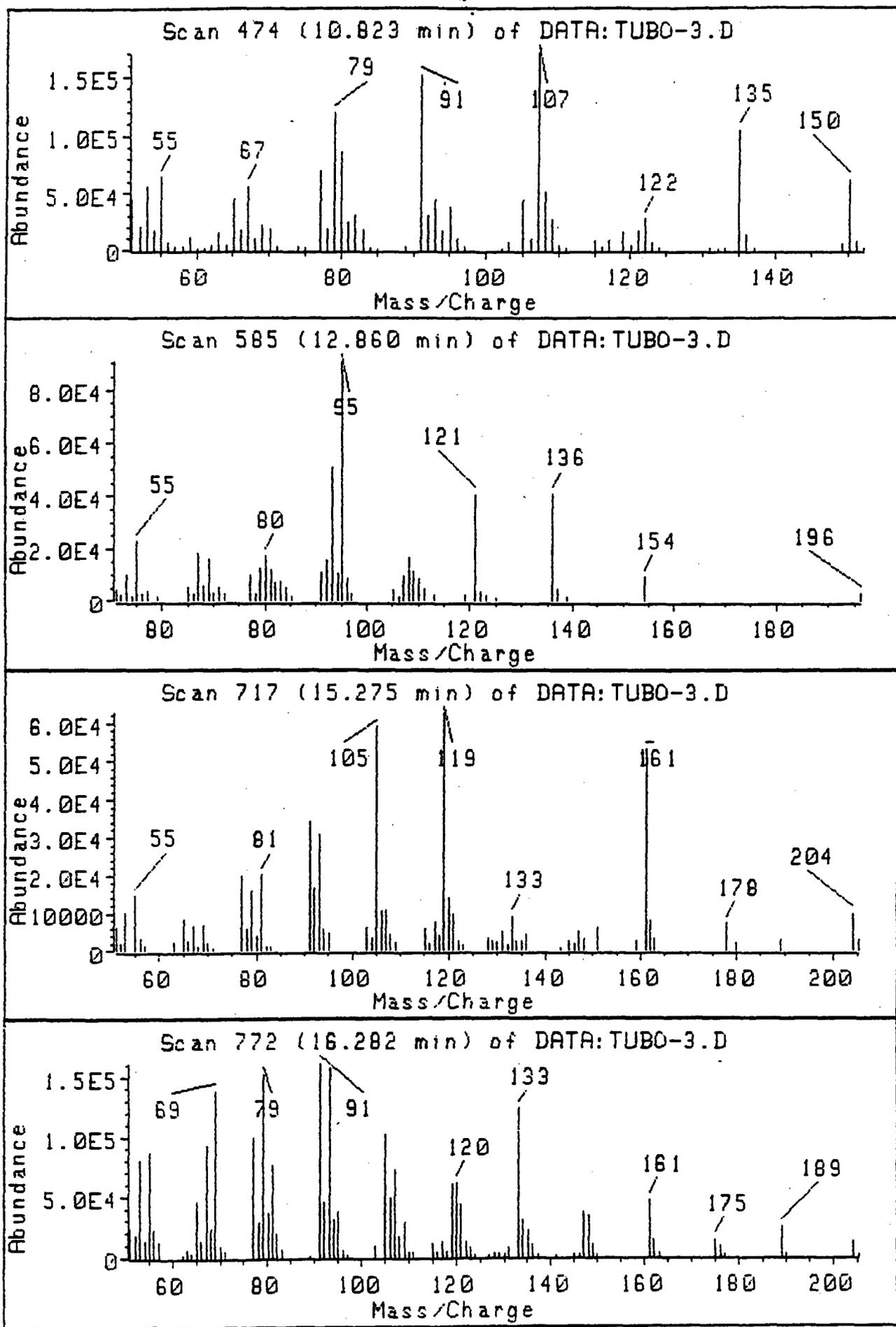
Library file: NBS_REVE.L

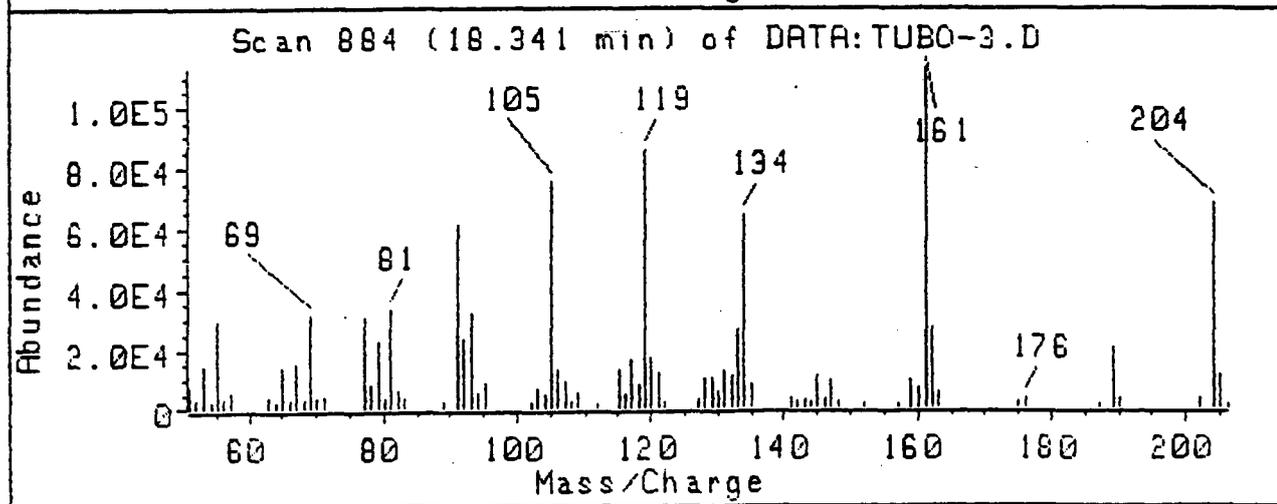
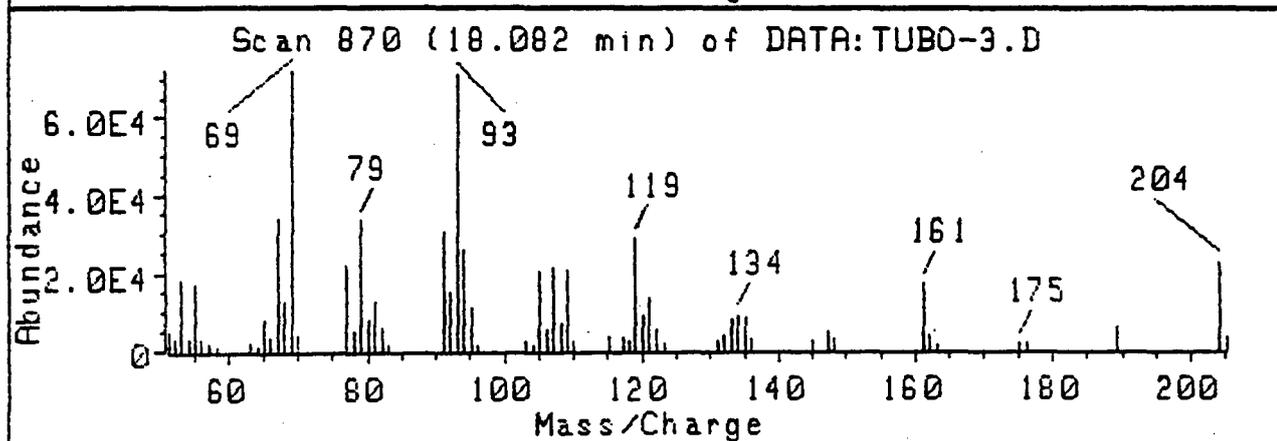
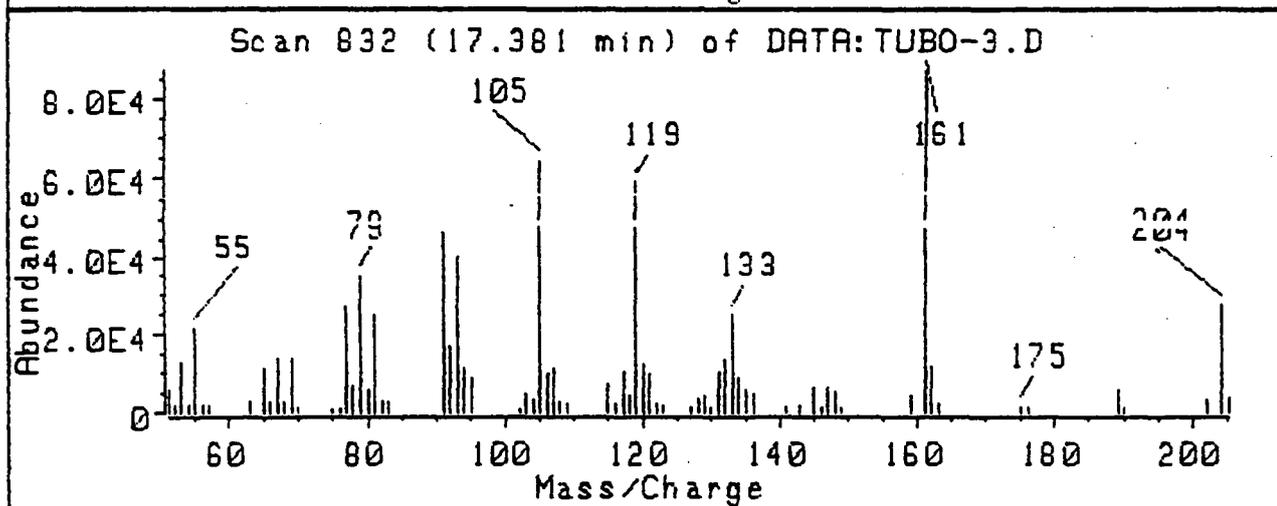
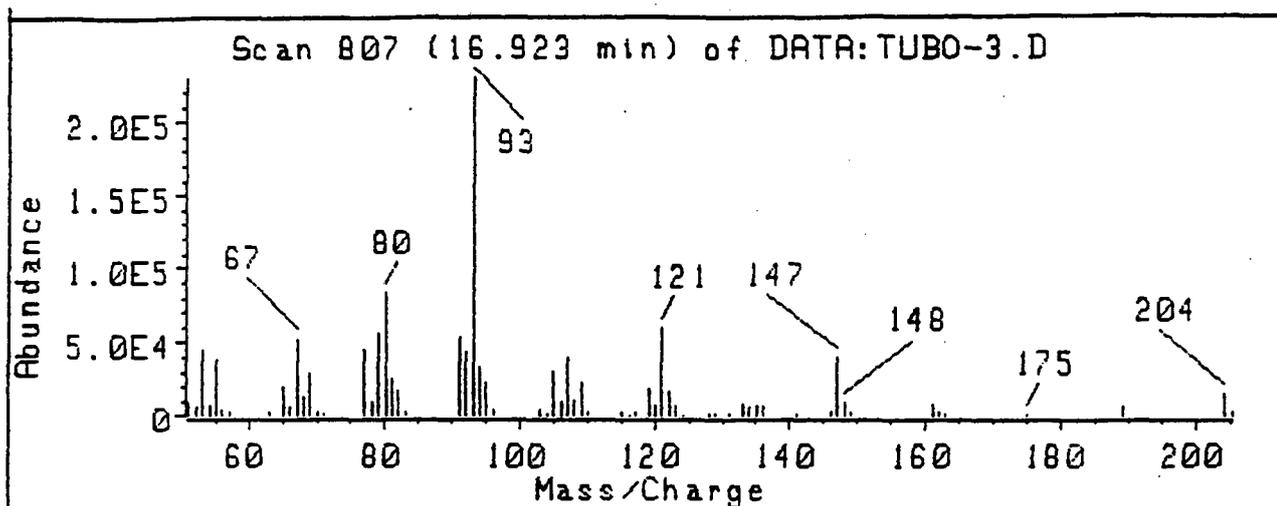
Library name: NBS MASS SPECTRAL DATABASE

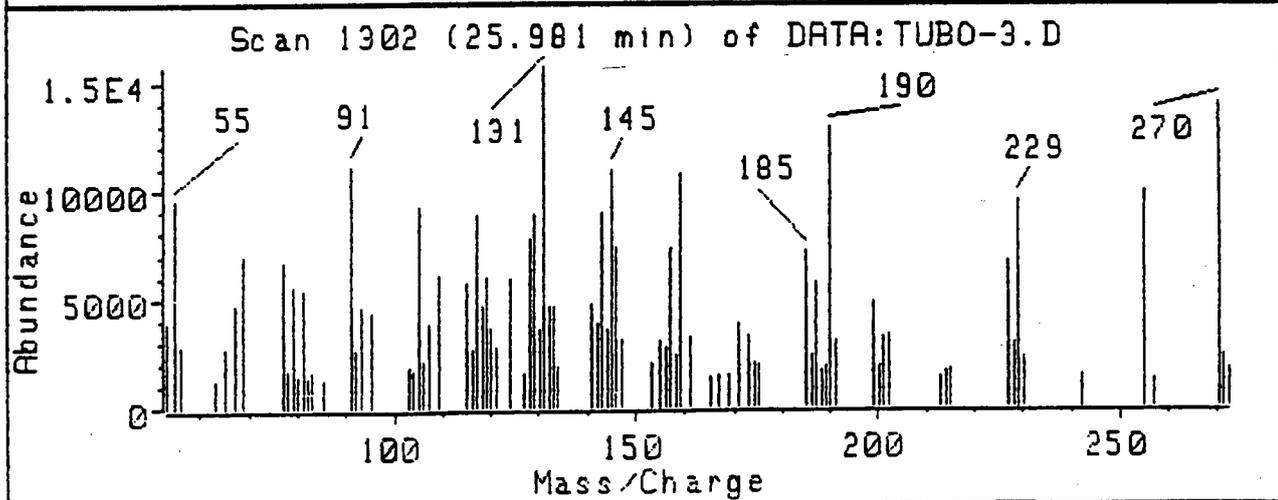
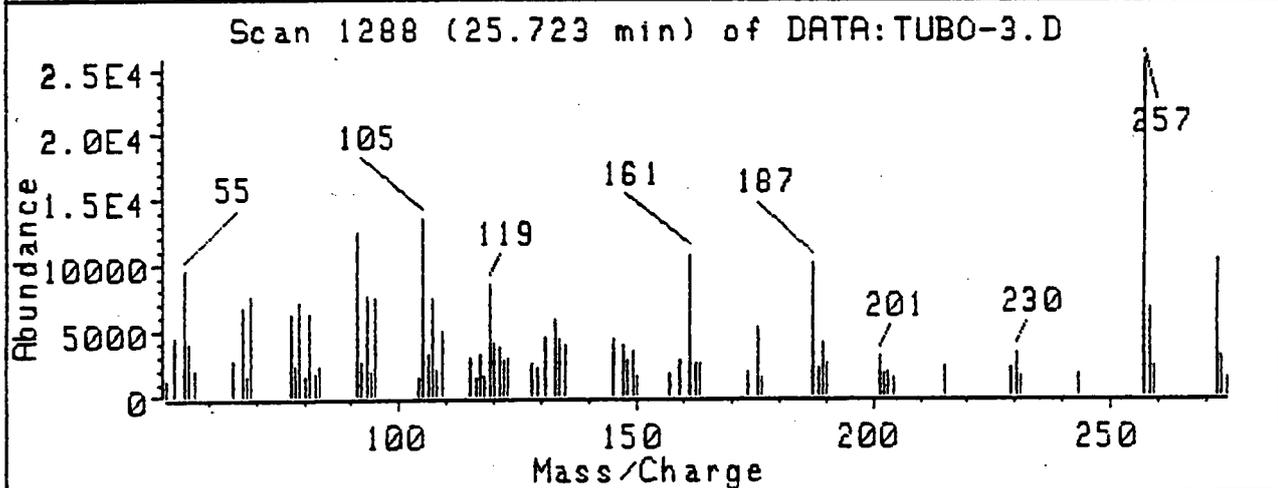
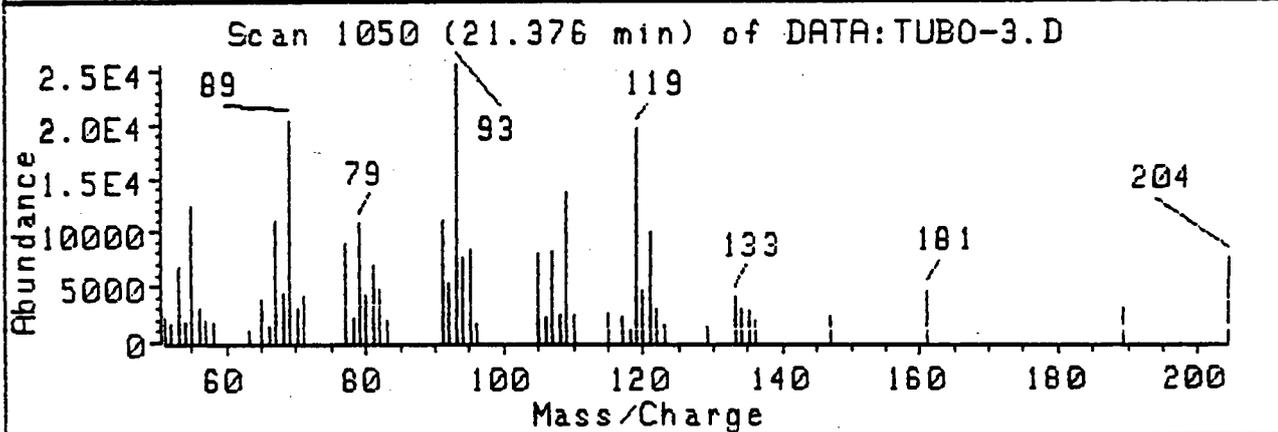
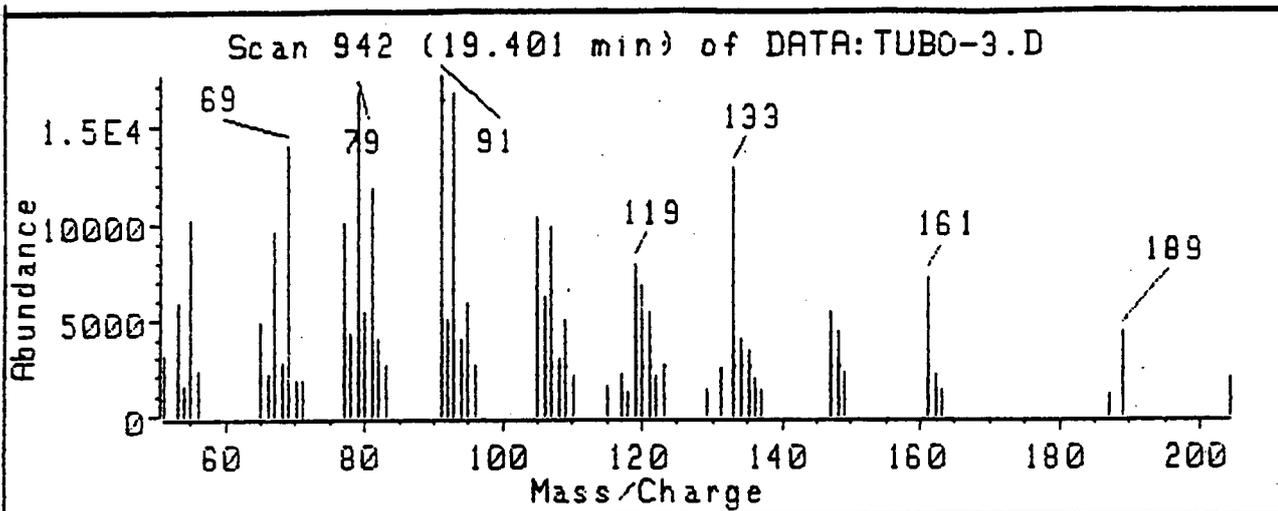
	CAS #	Library Index #	Match Quality
1: 3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methyle	562743	7736	8126
2: 3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methyle	20126765	7797	7653
3: 5-Hepten-3-one, 5-ethyl-2-methyl- (9C1)	49833978	7822	6985
4: Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimeth	74381401	25700	6934
5: 2-Undecen-4-ol (8C1)	22381668	10731	6790
6: Boronic acid, ethyl-, bis(2,2-dimethylpr	67753473	17449	6776
7: 2,6-Octadiene-4,5-diol (8C19C1)	4486593	5922	6723
8: Cyclopentane, 1-bromo-2-methoxy-, cis- (51475117	12002	6630
9: 4-Piperidinecarboxylic acid, 1-methyl-4-	54833748	26215	6633
10: Cyclopentane, 1-bromo-2-methoxy-, trans-	51422765	12001	6630

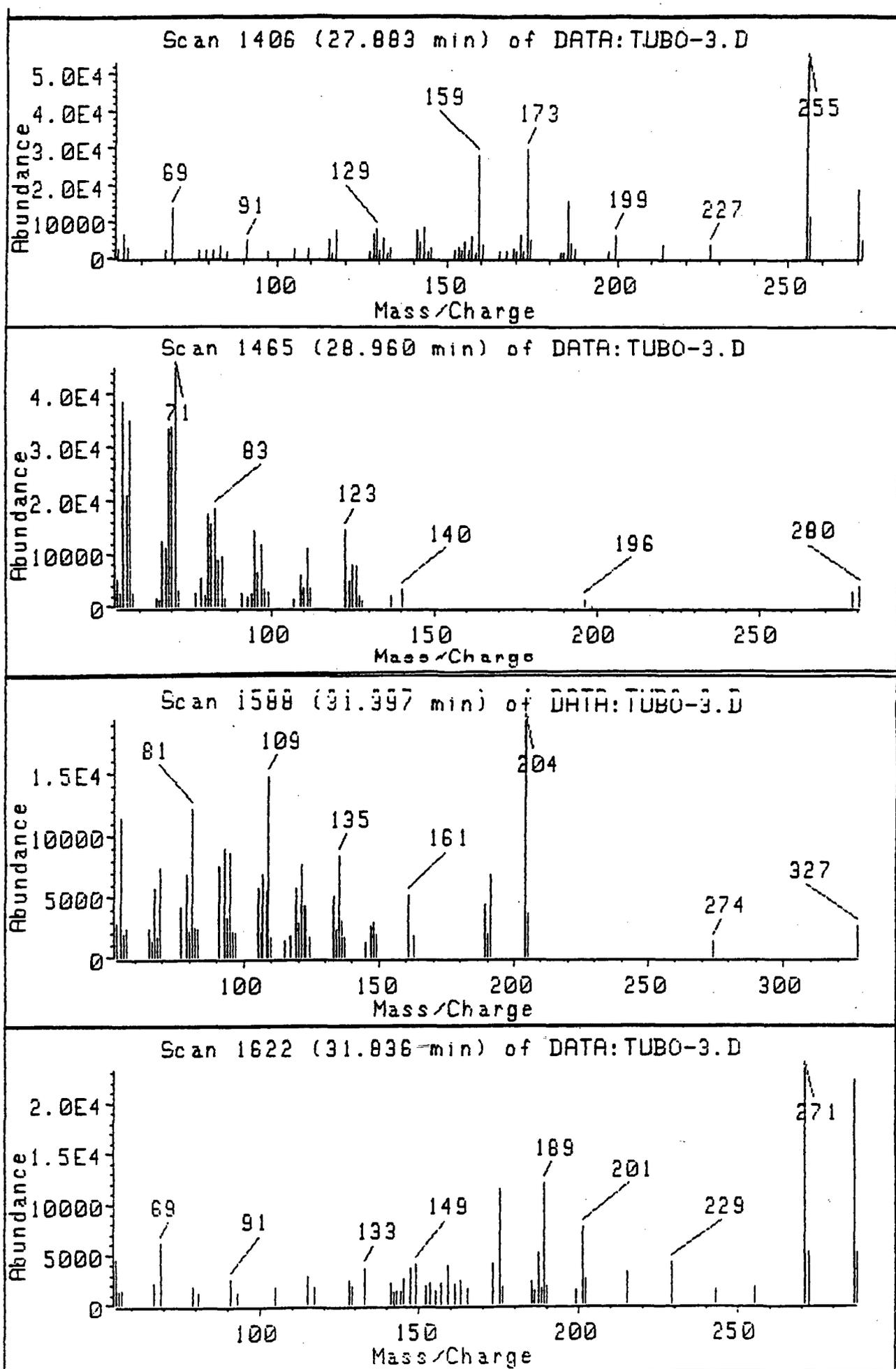
Which match (1 to 10):











Scan 1622 (31.936 min) of DATA:TUBO-3.D
 JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.I 280

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
55.05	20	129.15	9	159.05	17	190.05	8
56.15	6	133.05	16	161.15	9	199.05	7
57.15	7	141.05	10	163.15	11	201.15	33
67.05	10	142.05	5	165.15	7	202.15	11
69.05	27	143.05	6	173.05	17	215.15	14
79.05	8	144.05	6	175.05	49	229.15	18
81.05	6	144.95	11	176.15	8	243.15	7
91.05	11	147.05	16	185.05	10	255.25	8
93.15	6	149.15	17	186.05	6	271.25	100
105.05	8	152.05	8	187.15	22	272.25	22
115.05	12	153.15	9	188.05	7	286.25	96
117.05	8	155.15	6	189.05	51	287.15	22
128.05	11	157.05	9				

LIBRARY SEARCH RESULTS

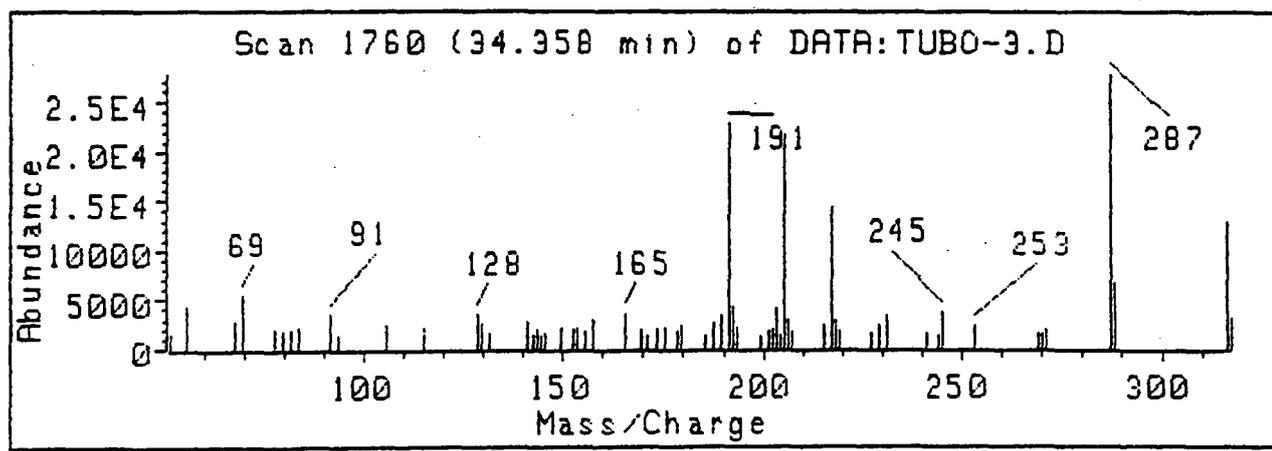
Scan 1622 (31.936 min) of DATA:TUBO-3.D
 JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.I 280

Library file: NBS_REVE.L

Library name: NBS MASS SPECTRAL DATABASE

	CAS #	Library Index #	Match Quality
1: 9,10-Anthracenedione, 1-hydroxy-2(or 3)-	36060090	22389	9954
2: 2-Phenanthrenol, 4b,5,6,7,8,8a,9,10-octa	15340826	29415	9284
3: 2-Phenanthrenol, 4b,5,6,7,8,8a,9,10-octa	511159	25767	8896
4: 3-Phenanthrenol, 4b,5,6,7,8,8a,9,10-octa	15340791	29414	8563
5: D:α-Friedoolean-7-ene (8C19C1)	18671562	34032	7664
6: 5.βeta.-Pregn-11-ene (8C1)	6673730	25777	7254
7: Podocarpa-8,11,13-trien-17-oic acid, 12-	24067434	36542	7103
8: 5.α.alpha.-Spirostan, 23,24-epoxy-, (22S,2	24744318	34194	6861
9: Kaura-5,16-dien-18(or 19)-ol (8C1)	23837992	25778	6845
10: Ergostan-3-one, 12-hydroxy-, (5.βeta.,12	56052052	34315	6611

Which match (1 to 10):



Scan 1760 (34.358 min) of DATA:TUBO-3.D
 JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.I 280

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
51.05	5	142.05	5	185.15	5	218.15	11
55.05	16	143.05	7	187.15	9	219.15	6
67.05	10	144.15	5	189.05	12	227.15	5
69.05	19	145.05	6	191.05	82	229.15	8
77.05	7	149.05	8	192.15	15	231.15	12
79.05	6	152.05	7	193.05	8	241.15	5
81.15	7	153.05	8	199.05	4	244.15	5
83.05	7	155.15	6	201.15	6	245.15	13
91.05	12	157.05	10	202.05	7	253.05	8
93.15	5	165.05	13	203.05	14	269.15	6
105.05	8	169.05	7	204.05	5	270.25	6
114.95	8	170.95	5	205.15	78	271.25	7
128.05	13	173.05	7	206.15	10	287.25	100
129.05	9	175.05	8	207.05	6	288.25	24
131.05	5	178.05	6	215.15	8	316.25	46
140.95	9	179.05	8	217.15	51	317.15	11

LIBRARY SEARCH RESULTS

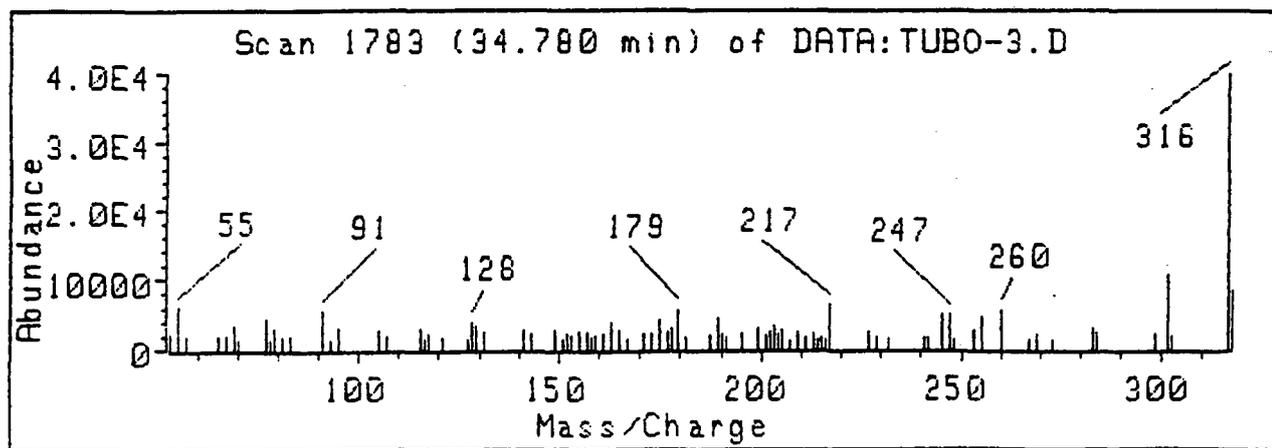
Scan 1760 (34.358 min) of DATA:TUBO-3.D
 JOSE-60(2),6,280(20)-HP-1-25-0.2-0.3- T.I 280

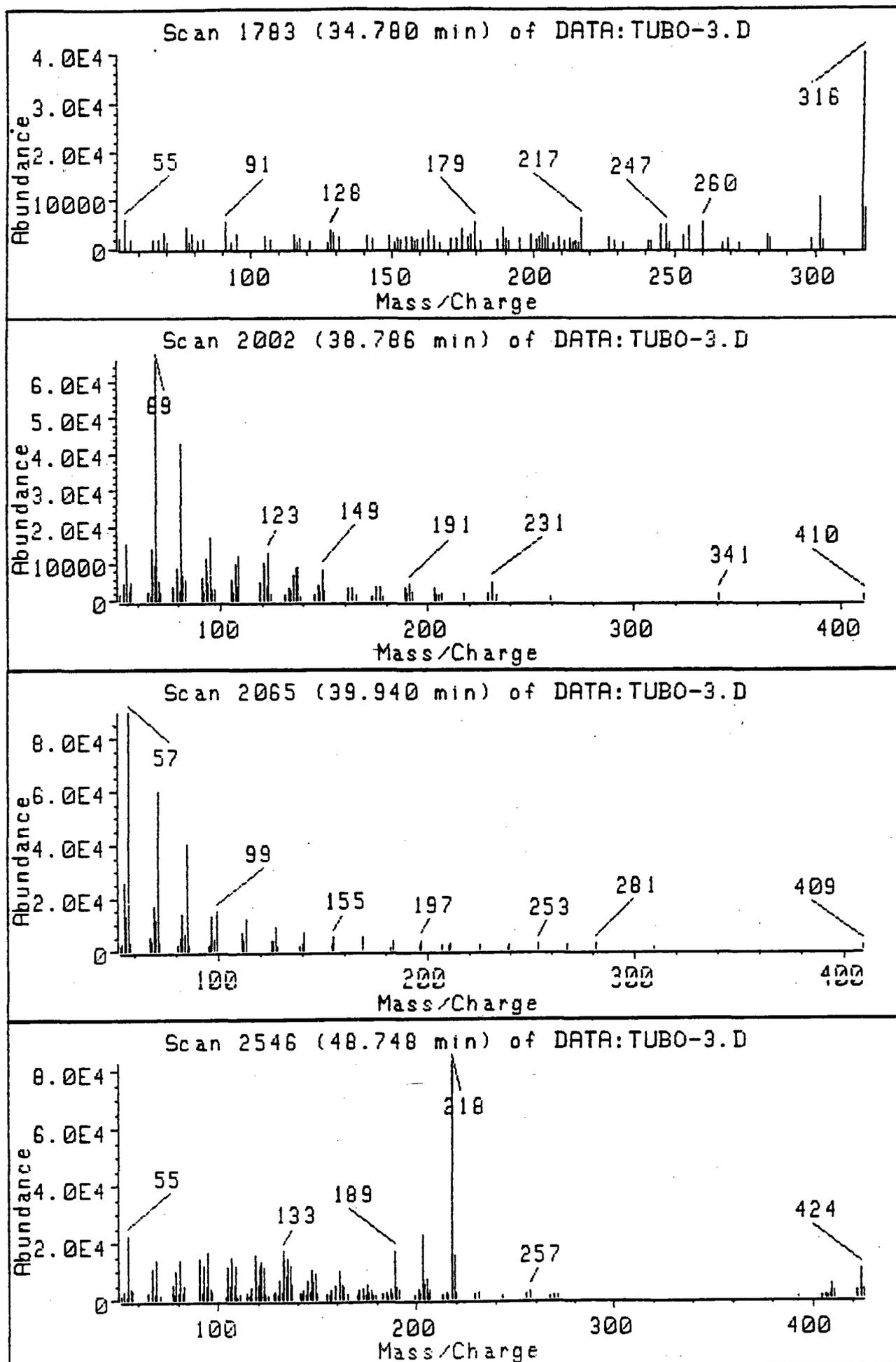
Library file: NBS_REVE.L

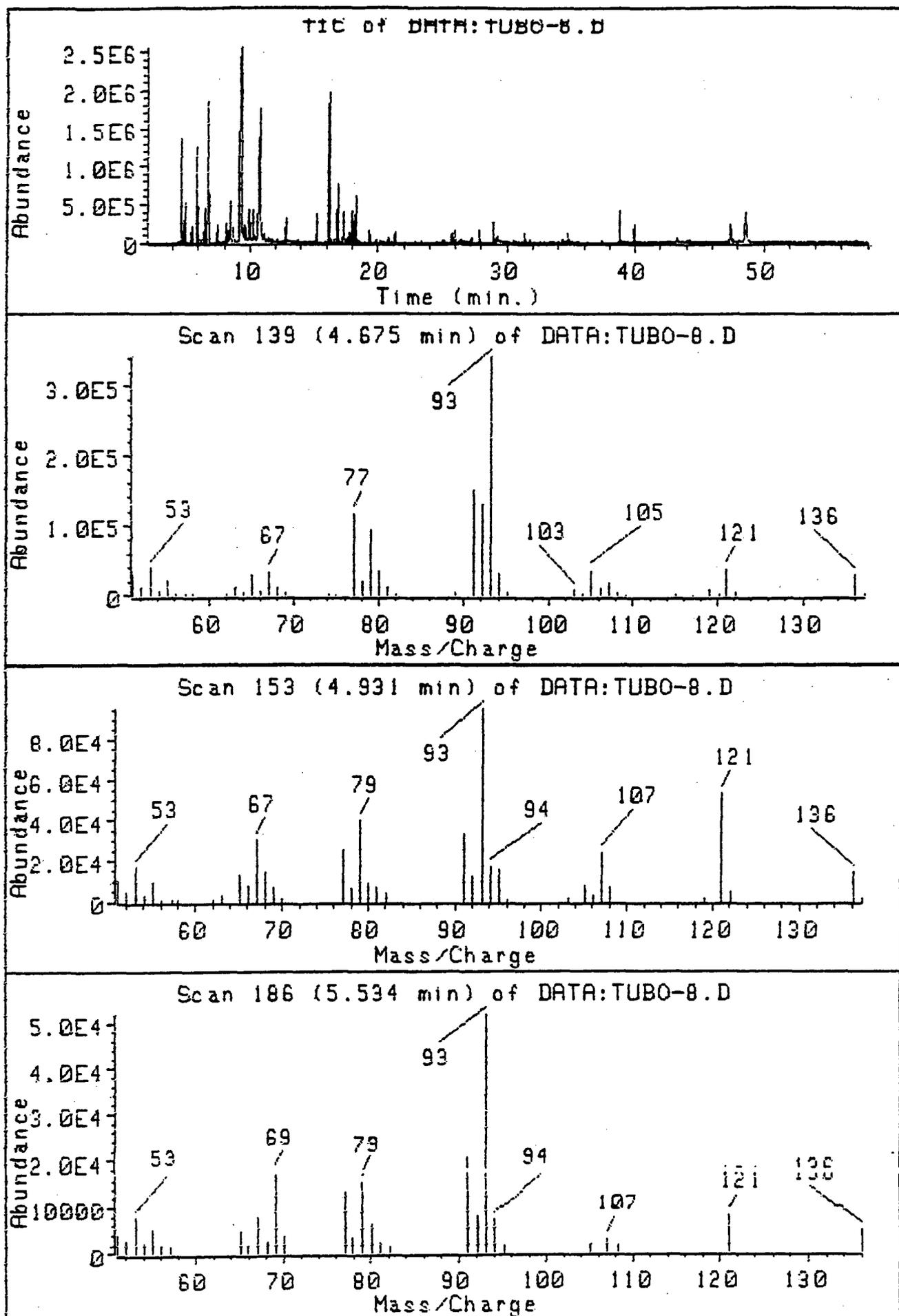
Library name: NBS MASS SPECTRAL DATABASE

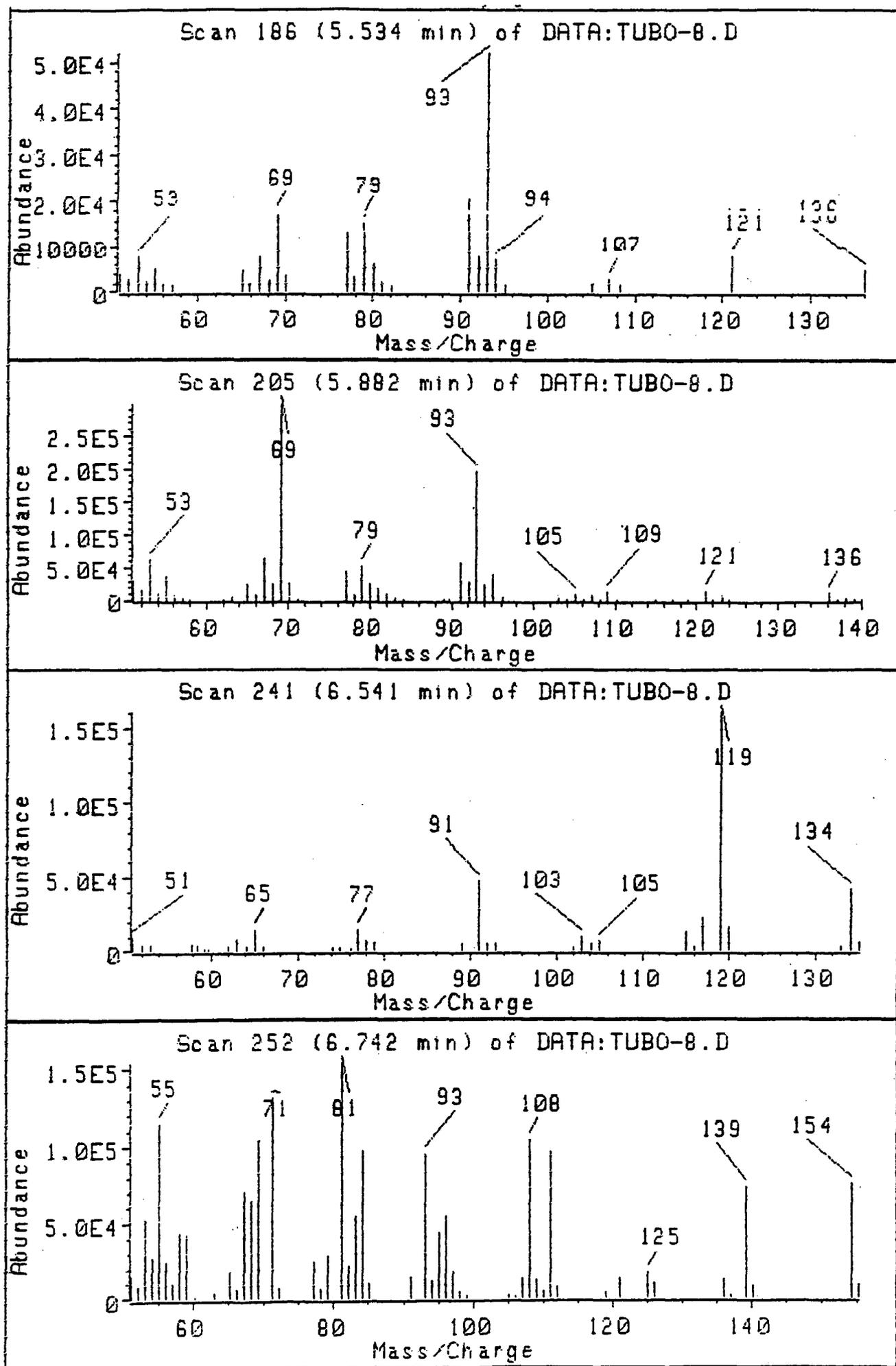
	CAS #	Library Index #	Match Quality
1: D-Ribofuranose, 5-deoxy-5-(methylsulfiny	56700802	34060	6751
2: Phenol, 2,4-bis(1-methylbutyl)- (8C19C1)	96946	20115	6162
3: Phosphonic acid, phenyl-, bis(trimethyls	42449241	27179	5806
4: Benzene, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-1-me	17177989	18247	5581
5: Benzeneacetic acid, 4-nitro-, 4-methoxyp	53218136	25812	5556
6: Cyclopentaneacetic acid, 2-propyl-3,5-bi	61177091	31506	5537
7: D:α-Friedooleanane-1,3-dione (8C19C1)	32768971	35192	5473
8: Pyrazine, 2,5-diethyl-3,6-diphenyl- (8C)	21798298	25935	5467
9: Pancracine (8C19C1)	21416148	25820	5462
10: Morphinan-3,6-diol, 4,5-epoxy-17-methyl-	509604	25821	5441

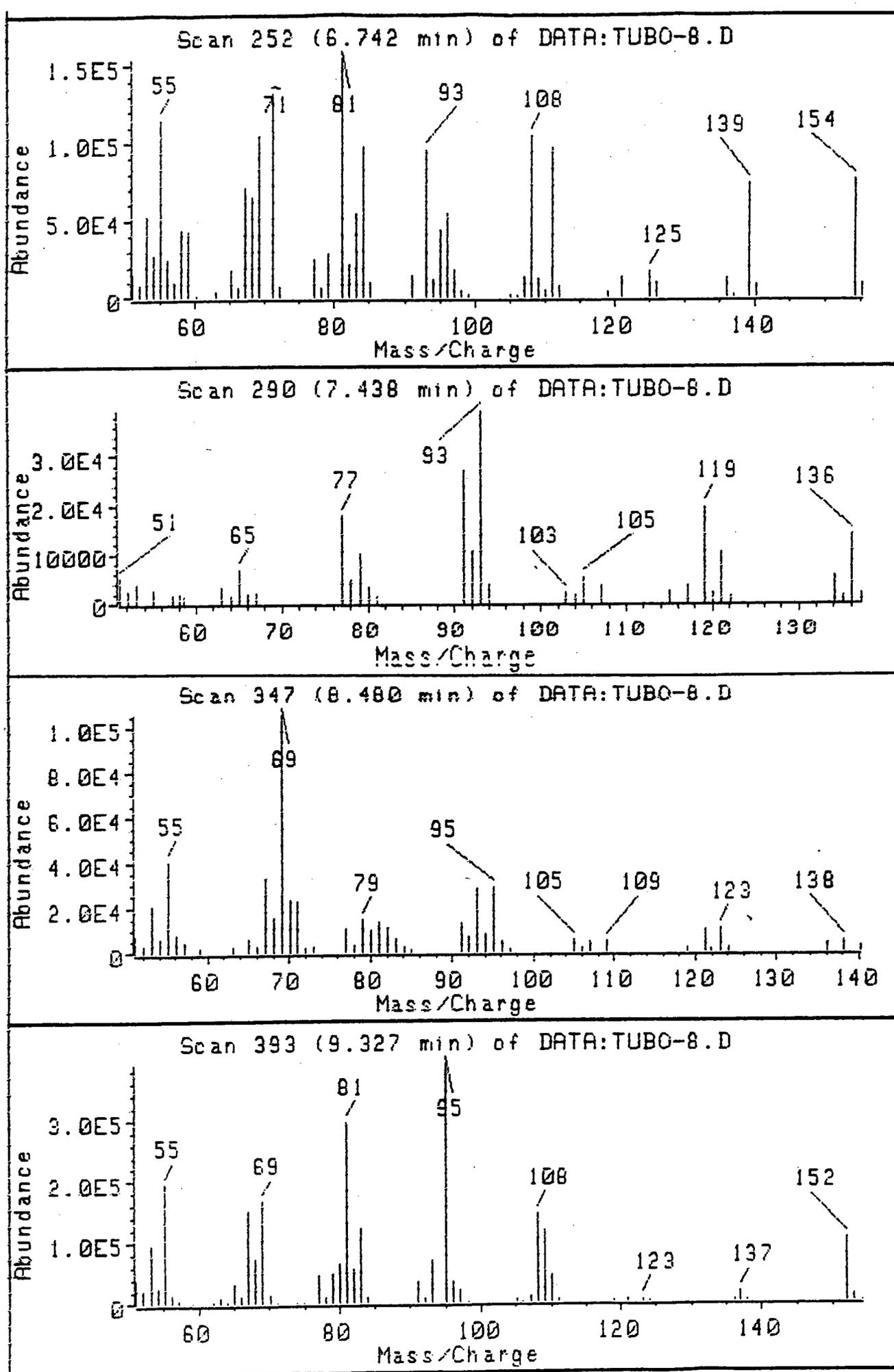
Which match (1 to 10):

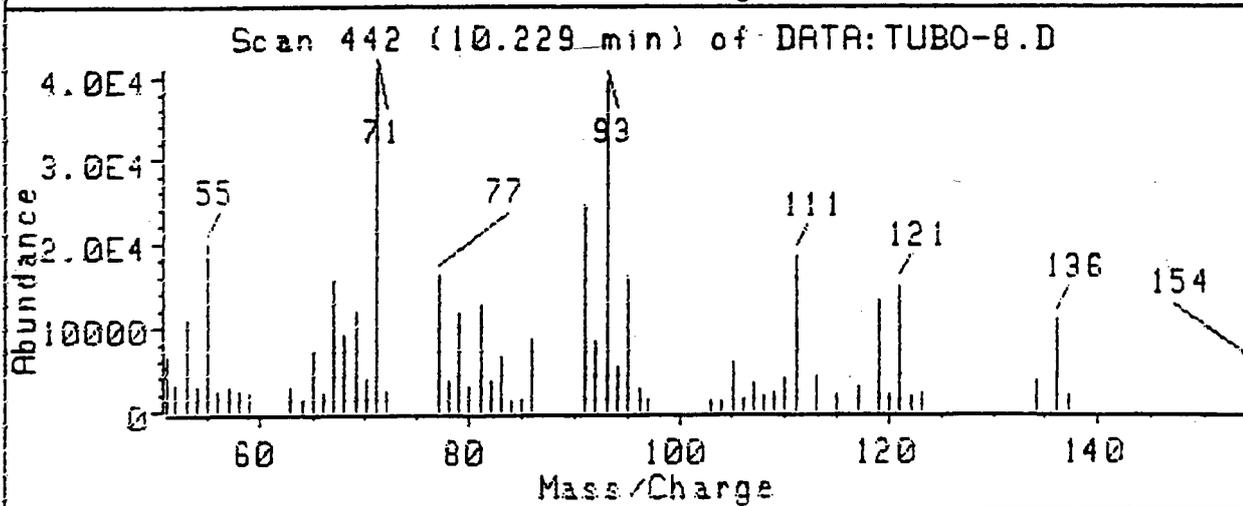
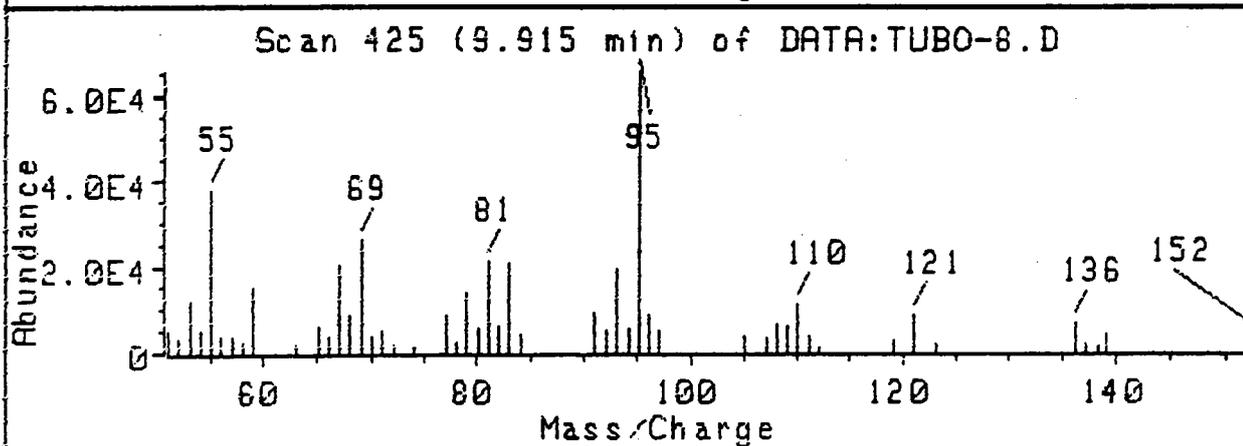
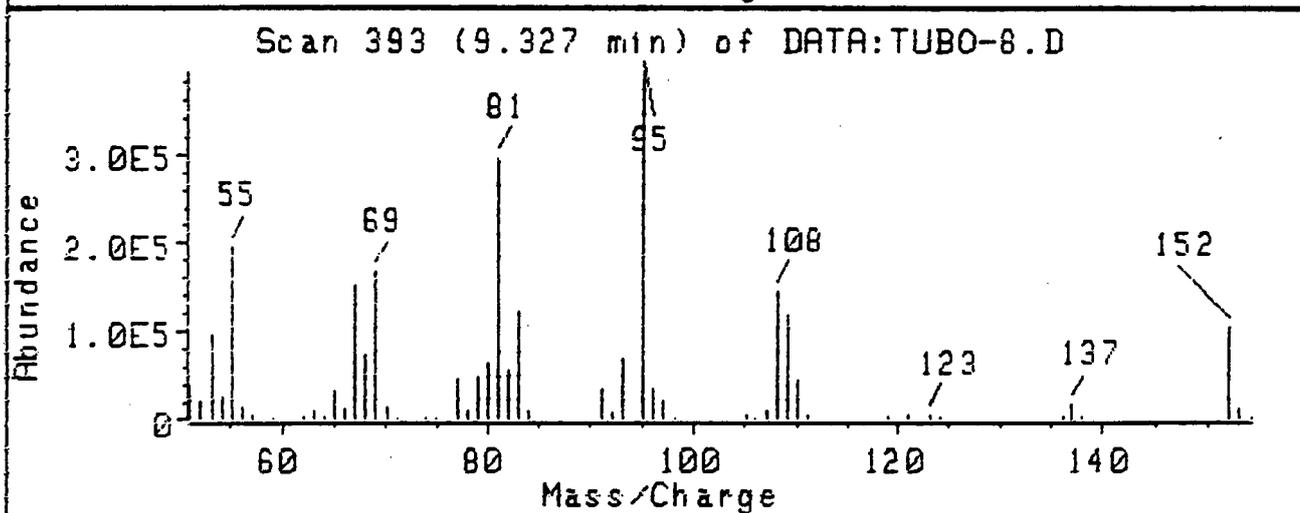
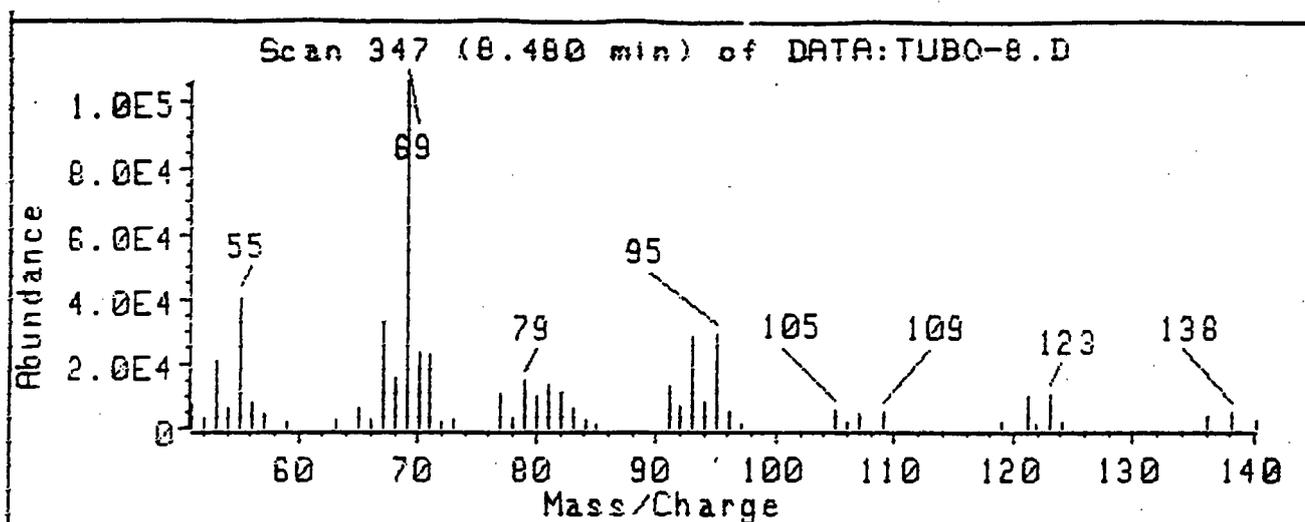


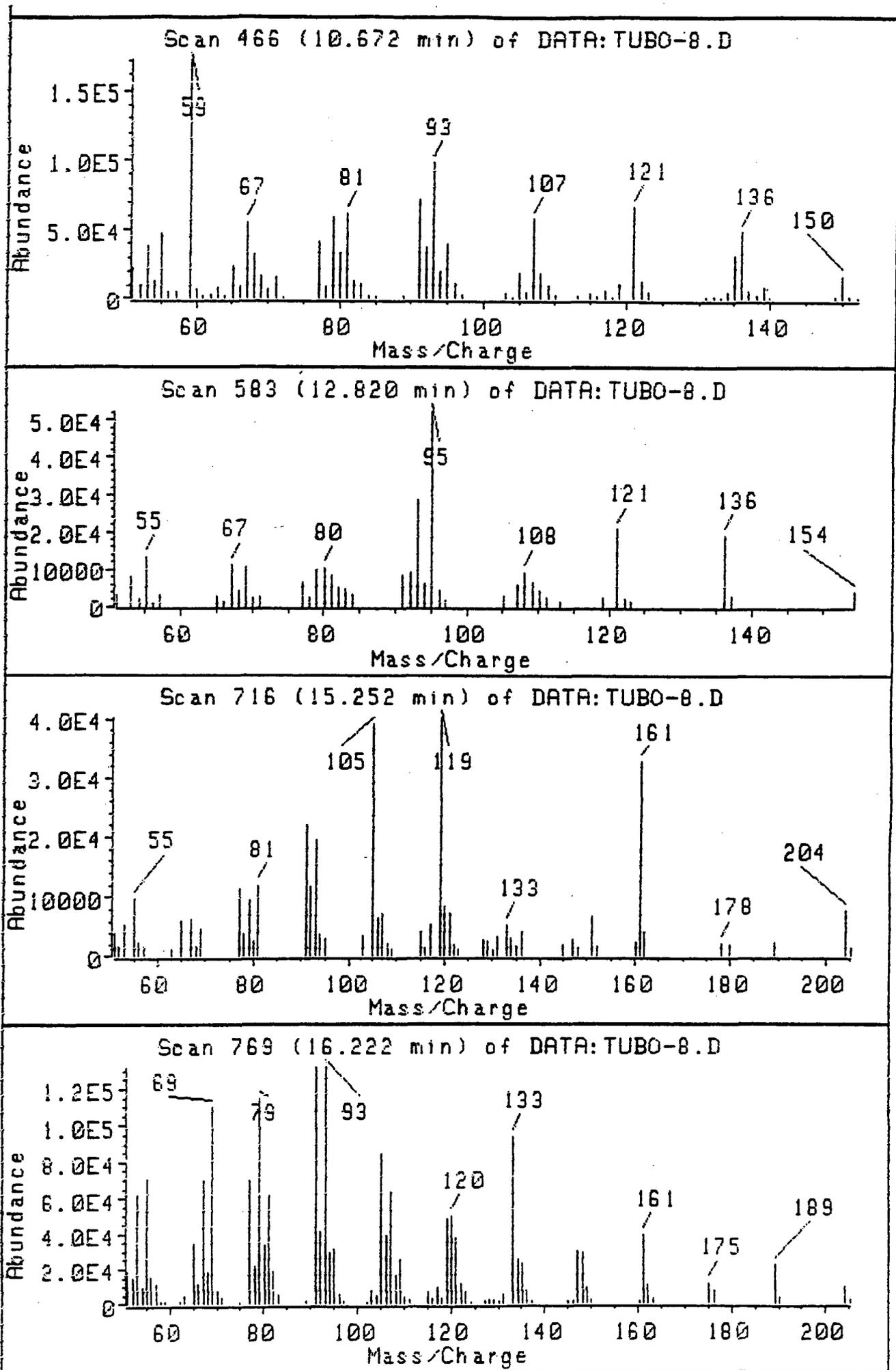


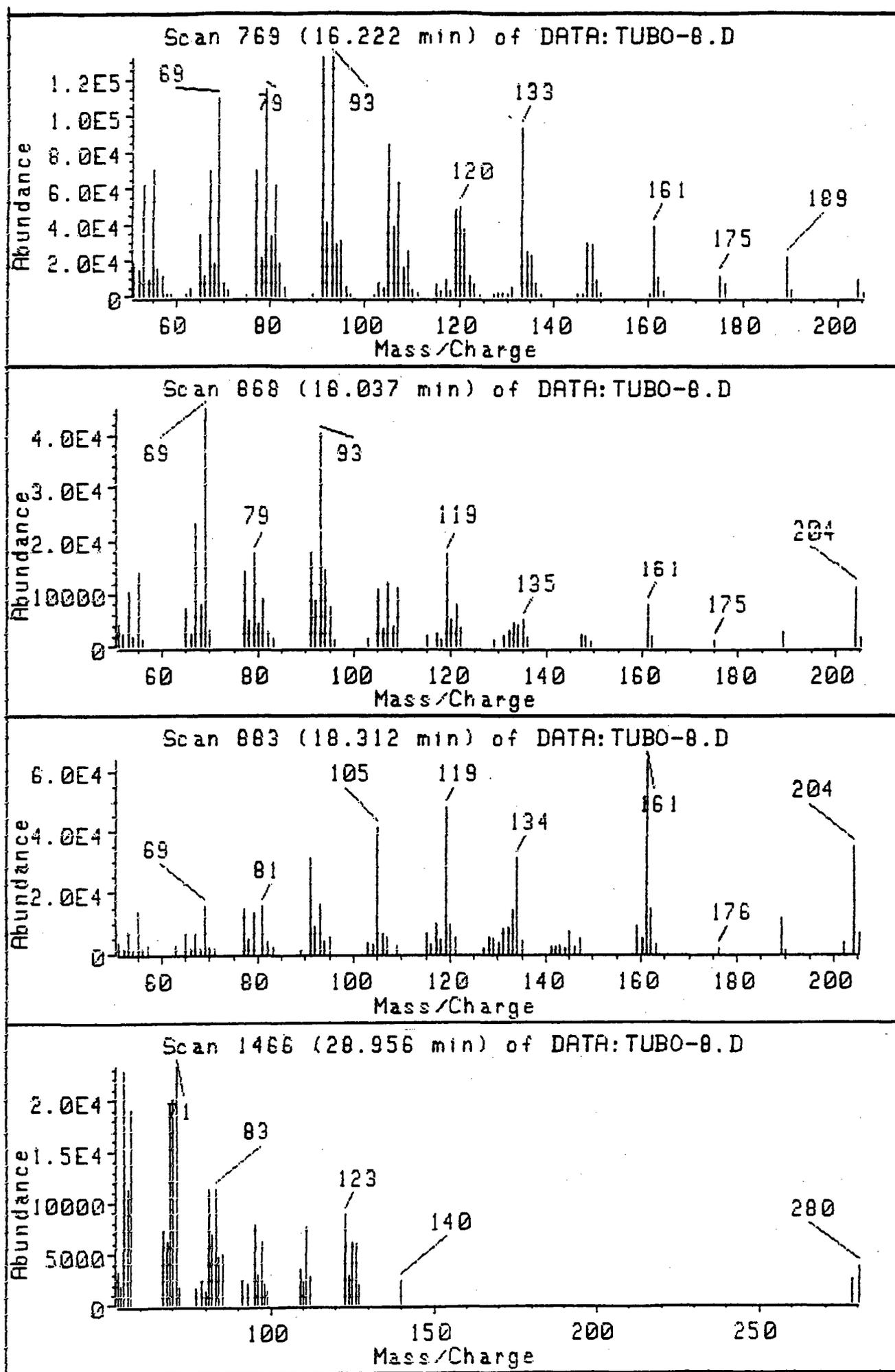




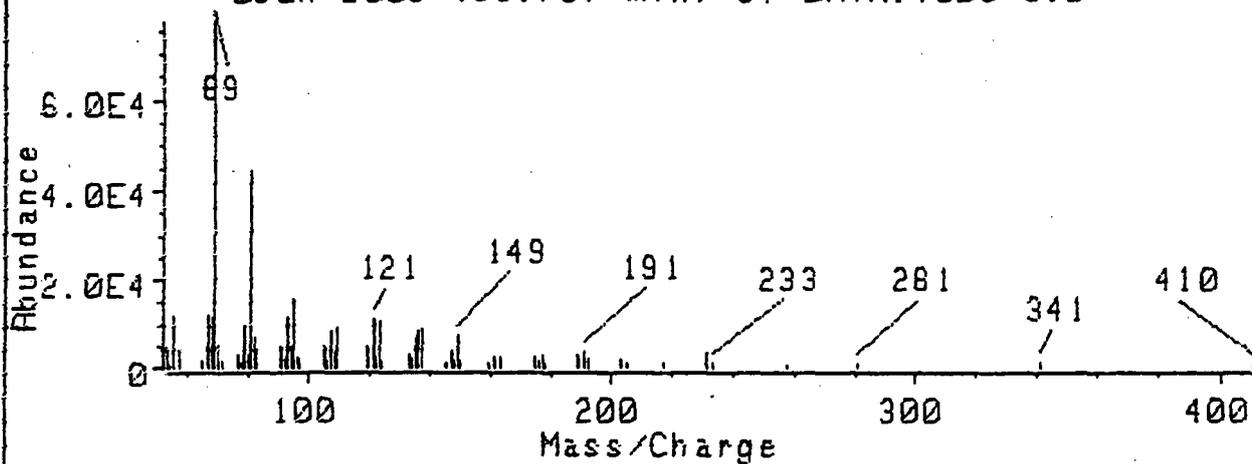




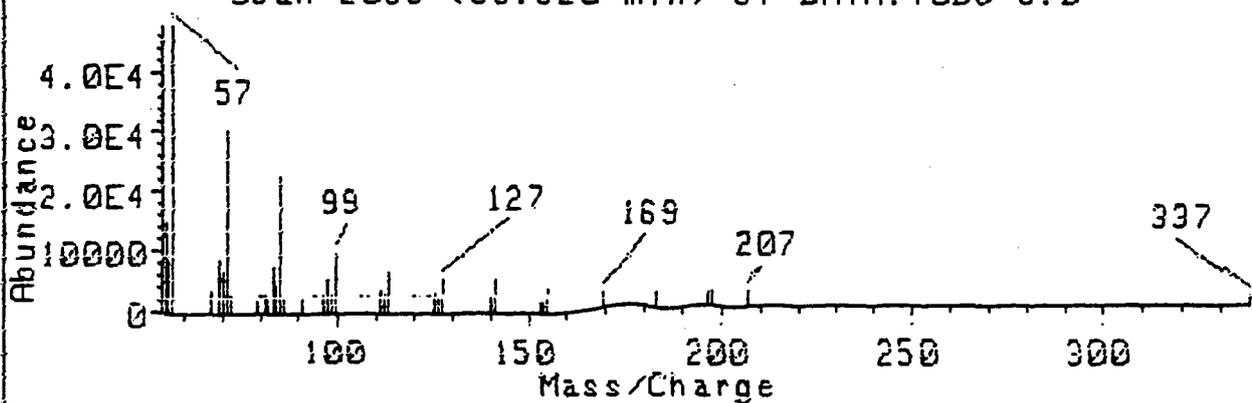




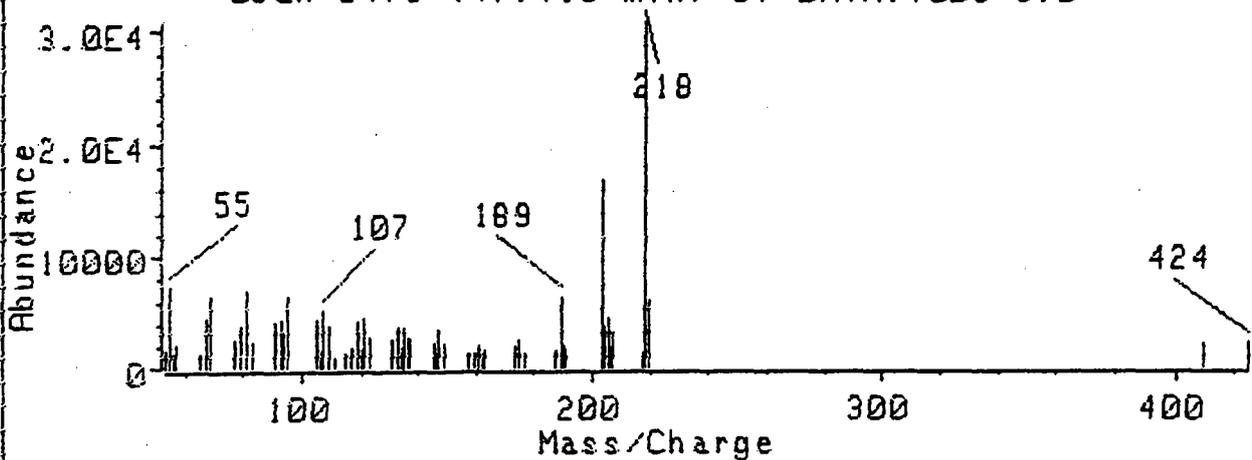
Scan 2003 (38.767 min) of DATA:TUBO-8.D



Scan 2066 (39.920 min) of DATA:TUBO-8.D



Scan 2476 (47.413 min) of DATA:TUBO-8.D



Scan 2541 (48.607 min) of DATA:TUBO-8.D

