

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Modelagem Matemática do Processo de Extração Supercrítica de Óleo  
Essencial de Ho-Sho (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm var.  
*linaloolifera* Fujita) Utilizando CO<sub>2</sub>**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto

**Evandro Steffani**

Florianópolis 2003

# **Modelagem Matemática do Processo de Extração Supercrítica de Óleo Essencial de Ho-Sho (Cinnamomum camphora Nees & Eberm var. linaloolifera Fujita) Utilizando CO<sub>2</sub>**

Por

**Evandro Steffani**

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto  
**Orientador**

---

Prof. Dr. Agenor Furigo Júnior  
**Coordenador do CPGENQ**

## **Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto

---

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

---

Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cinthia Bittencourt Spricigo

---

Prof. Dr. Eduardo Cassel

---

Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho

**Florianópolis, 22 de dezembro de 2003**

À minha querida Valquíria.

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto pela amizade, orientação e estímulo recebidos ao longo destes anos.

Aos colegas do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul, em especial aos professores Ana Rosa Costa e Luis Antonio Rezende Muniz, companheiros desta árdua jornada.

Ao pessoal do Instituto de Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul, e, de modo especial, às Professoras M. Sc. Ana Cristina Atti-Santos e Dr<sup>a</sup>. Luciana Atti-Serafini, pelo suporte oferecido na execução da parte experimental deste trabalho.

À Universidade de Caxias do Sul pelo apoio prestado à minha qualificação.

Ao secretário do CPGENQ/UFSC Sr. Edevilson Silva pela prestimosa colaboração.

Aos professores que compuseram a banca examinadora, tanto pela disponibilidade como pela séria apreciação desta tese: Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto (orientador); Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan (CPGENQ/UFSC); Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri (CPGENQ/UFSC); Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cinthia Bittencourt Spricigo (PUC/PR); Prof. Dr. Eduardo Cassel (PUC/RS) e Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho (UEM).

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
SIMBOLOGIA .....	xi
RESUMO .....	xiii
ABSTRACT .....	xiv
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 Óleos Essenciais .....	3
2.1.1 Composição Química dos Óleos Essenciais .....	5
2.1.1.1 Fenilpropanóides .....	5
2.1.1.2 Terpenóides .....	6
2.1.2 Processos Tradicionais de Extração de Óleos Essenciais .....	6
2.1.3 Extração Utilizando Fluidos Supercríticos .....	7
2.2 Modelamento Matemático do Processo de SCFE .....	10
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	24
3.1 Introdução .....	24
3.2 Procedimento Experimental .....	24
3.2.1 Preparação do Material para a Extração .....	24
3.2.2 Descrição do Equipamento e do Processo de Extração .....	25
3.2.3 Matriz de Experimentos .....	29
3.2.4 Análises Cromatográficas .....	29
3.2.4.1 Determinação Qualitativa do Óleo Essencial .....	30
3.2.4.2 Determinação Quantitativa do Óleo Essencial .....	30
3.2.5 Procedimentos Complementares .....	32
3.2.5.1 Determinação da Massa Específica das Partículas Porosas ( $\rho_s$ ) .....	32
3.2.5.2 Determinação da Porosidade das Partículas ( $\epsilon_p$ ) .....	33
3.2.5.3 Determinação da Porosidade do Leito ( $\epsilon$ ) .....	33
3.2.5.4 Determinação do Diâmetro Médio das Partículas .....	34

3.2.5.5 Determinação da Tortuosidade das Partículas Sólidas .....	34
3.3 Procedimentos de Cálculo .....	35
3.3.1 Determinação da Velocidade Superficial do CO <sub>2</sub> no Leito de Partículas .....	35
3.3.2 Determinação da Velocidade Intersticial do CO <sub>2</sub> no Leito de Partículas .....	35
3.3.3 Determinação da Concentração de Óleo Essencial no Núcleo .....	35
3.3.4 Determinação da Massa Específica do CO <sub>2</sub> .....	36
3.3.5 Determinação da Viscosidade do CO <sub>2</sub> .....	37
3.3.6 Determinação do Coeficiente Binário de Difusão (D <sub>AB</sub> ) .....	38
3.3.7 Determinação das Concentrações de Saturação (C <sub>sat</sub> ) .....	38
3.3.8 Estimativa do Coeficiente de Dispersão Axial (D <sub>L</sub> ) .....	39
3.3.9 Estimativa da Difusividade Efetiva (D <sub>ef</sub> ) .....	40
3.3.10 Estimativa do Coeficiente de Transferência de Massa (k <sub>f</sub> ) .....	40
4 MODELOS MATEMÁTICOS .....	41
4.1 Apresentação dos Modelos .....	41
4.2 Resolução dos Modelos .....	47
4.2.1 Discretização Utilizando Diferenças Finitas Centrais .....	49
4.2.2 Método de Euler .....	52
4.3 Conclusão .....	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	53
5.1 Introdução .....	53
5.2 Análise Cromatográfica do Óleo Essencial .....	53
5.3 Caracterização das Partículas .....	54
5.3.1 Massa Específica das Partículas Porosas .....	54
5.3.2 Porosidade das Partículas .....	54
5.3.3 Tortuosidade das Partículas .....	55
5.3.4 Diâmetro Médio das Partículas .....	55
5.4 Parâmetros Calculados .....	56
5.4.1 Massa Específica do CO <sub>2</sub> .....	56
5.4.2 Porosidade do Leito de Partículas e Velocidade Intersticial do CO <sub>2</sub> .....	57
5.4.3 Viscosidade do CO <sub>2</sub> .....	57
5.4.4 Volume Molar do Óleo Essencial .....	58
5.4.5 Coeficiente Binário de Difusão (D <sub>AB</sub> ) .....	58
5.4.6 Concentrações de Saturação .....	59

5.4.7 Estimativa do Coeficiente de Dispersão Axial ( $D_L$ ) .....	59
5.4.8 Estimativa do Coeficiente de Transferência de Massa ( $k_f$ ), da Difusividade Efetiva ( $D_{ef}$ ) e do Coeficiente Cinético (K) .....	60
5.5 Resultados das Simulações .....	60
5.6 Discussão dos Resultados .....	72
6 CONCLUSÕES .....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Propriedades de substâncias presentes em óleos essenciais de plantas	4
Tabela 2.2	Rendimentos obtidos por diferentes processos de extração	9
Tabela 3.1	Matriz experimental	29
Tabela 3.2	Tempos para coleta de amostras durante cada corrida	29
Tabela 3.3	Rendimentos em óleo essencial (massa de óleo / massa de planta) x 100	32
Tabela 4.1	Valores das constantes para a equação (4.34)	48
Tabela 5.1	Identificação dos componentes do óleo essencial de ho-sho	54
Tabela 5.2	Massa específica do CO <sub>2</sub> nos diferentes experimentos	57
Tabela 5.3	Porosidade do leito e velocidade intersticial do CO <sub>2</sub> em cada experimento	57
Tabela 5.4	Viscosidade do CO <sub>2</sub> nos diferentes experimentos	58
Tabela 5.5	Difusividade do óleo essencial no CO <sub>2</sub> nos diferentes experimentos	58
Tabela 5.6	Concentração de saturação do óleo essencial no CO <sub>2</sub>	59
Tabela 5.7	Coefficientes de dispersão axial nos diferentes experimentos	59
Tabela 5.8	Coefficientes de difusão efetivos, coeficientes de transferência de massa no filme externo à partícula e coeficiente cinético (modelo 2) nos diferentes experimentos	60
Tabela 5.9	Valores obtidos para os fatores $\beta$ e $\gamma$ nos diferentes experimentos	61
Tabela 5.10	Valores de difusividade efetiva obtidos por diversos autores	77
Tabela 5.11	Valores para o coeficiente de transferência de massa no filme externo obtidos por autores diversos	78



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Módulo de extração supercrítica Hewlett Packard 7680T	25
Figura 3.2	Esquema da pré-pressurização da célula de extração	26
Figura 3.3	Esquema pós-pressurização da célula de extração	26
Figura 3.4	Esquema da extração	27
Figura 3.5	Tela do HP Chemstation durante a extração	28
Figura 3.6	Tela do HP Chemstation durante a lavagem do coletor ( <i>trap</i> )	28
Figura 3.7	Cromatógrafo à gás Hewlett Packard GC 6890 Series	30
Figura 5.1	Cromatograma típico de amostra de óleo essencial de ho-sho	53
Figura 5.2	Volume de mercúrio acumulado na intrusão versus diâmetro dos poros	55
Figura 5.3	Fotografias das partículas de folhas de ho-sho.	56
Figura 5.4	Curvas de extração para a Corrida 1	62
Figura 5.5	Curvas de extração para a Corrida 2	62
Figura 5.6	Curvas de extração para a Corrida 8	63
Figura 5.7	Curvas parciais de extração para a Corrida 1	63
Figura 5.8	Curvas parciais de extração para a Corrida 2	64
Figura 5.9	Curvas parciais de extração para a Corrida 3	64
Figura 5.10	Curvas parciais de extração para a Corrida 4	65
Figura 5.11	Curvas parciais de extração para a Corrida 5	65
Figura 5.12	Curvas parciais de extração para a Corrida 6	66
Figura 5.13	Curvas parciais de extração para a Corrida 7	66
Figura 5.14	Curvas parciais de extração para a Corrida 8	67
Figura 5.15	Curvas parciais de extração para a Corrida 9	67
Figura 5.16	Pressão e massa específica do CO <sub>2</sub> na etapa de pressurização do extrator (corrida 4)	68
Figura 5.17	Raio do núcleo retrátil adimensionalizado nas etapas de pressurização e extração para a corrida 4 (Modelo 1)	69
Figura 5.18	Concentração de óleo na fase fluida na etapa de extração para a corrida 4 (Modelo 1)	70
Figura 5.19	Concentração de óleo na fase fluida na etapa de extração para a corrida 4 (Modelo 2)	70

Figura 5.20	Concentração de óleo nos poros na etapa de extração para a corrida 4 (na entrada do extrator) (Modelo 1) .....	71
Figura 5.21	Concentração de óleo nos poros na etapa de extração para a corrida 4 (na entrada do extrator) (Modelo 2) .....	71
Figura 5.22	Concentração de óleo no sólido na etapa de extração para a corrida 4 (na entrada do extrator) (Modelo 2) .....	72
Figura 5.23	Dependência do fator $\beta$ com pressão e temperatura (Modelo 1) .....	74
Figura 5.24	Dependência do fator $\beta$ com pressão e temperatura (Modelo 2) .....	74
Figura 5.25	Dependência do fator $\gamma$ com pressão e temperatura (Modelo 2) .....	75
Figura 5.26	Superfície de resposta para o rendimento em função da pressão e da temperatura do processo .....	79

## SIMBOLOGIA

$C_1(t)$	concentração de óleo essencial no solvente na fase <i>bulk</i> na etapa de pressurização do extrator (kg óleo/kg CO <sub>2</sub> );
$C(z,t)$	concentração de óleo essencial no solvente na fase <i>bulk</i> na etapa de extração (kg óleo/kg CO <sub>2</sub> );
$C_N$	concentração de óleo no núcleo (kg óleo/kg sólido);
$C_{p1}(r,t)$	concentração de óleo essencial na fase fluida na região porosa do sólido na etapa de pressurização do extrator (kg óleo/kg CO <sub>2</sub> );
$C_{p1}(r,t) _{r=R}$	concentração de óleo essencial na fase fluida na região porosa na superfície da partícula na etapa de pressurização do extrator (kg óleo/kg CO <sub>2</sub> );
$C_p(z,r,t)$	concentração de óleo essencial na fase fluida na região porosa do sólido na etapa de extração (kg óleo/kg CO <sub>2</sub> );
$C_p(z,r,t) _{r=R}$	concentração de óleo essencial na fase fluida na superfície da partícula na etapa de extração(kg óleo/kg CO <sub>2</sub> );
$C_{sat1}(t)$	concentração de saturação (solubilidade) do óleo essencial no CO <sub>2</sub> na etapa de pressurização do extrator (kg óleo/kg CO <sub>2</sub> );
$C_{sat}$	concentração de saturação (solubilidade) do óleo essencial no CO <sub>2</sub> na etapa de extração (kg óleo/kg CO <sub>2</sub> );
$D_{AB}$	coeficiente binário de difusão do óleo essencial no CO <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> /s);
$D_{ef1}(t)$	difusividade efetiva óleo-CO <sub>2</sub> na etapa de pressurização (m <sup>2</sup> /s);
$D_{ef}$	difusividade efetiva óleo-CO <sub>2</sub> na etapa de extração (m <sup>2</sup> /s);
$D_L$	coeficiente de dispersão axial (m <sup>2</sup> /s);
$k_{f1}(t)$	coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula na etapa de pressurização (m/s);
$k_f$	coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula na etapa de extração (m/s);

$K$	coeficiente cinético ( $\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ );
$L$	comprimento do extrator (m);
$q_1(r, t)$	concentração de óleo essencial na fase sólida na etapa de pressurização do extrator (kg óleo/kg sólido);
$q(z, r, t)$	concentração de óleo essencial na fase sólida na etapa de extração (kg óleo/kg sólido);
$r$	coordenada radial na partícula (m);
$r_{c1}(t)$	raio do núcleo retrátil na etapa de pressurização do extrator (m);
$r_c(z, t)$	raio do núcleo retrátil na etapa de extração(m);
$R$	raio médio das partículas (m);
$t$	tempo (s);
$u$	velocidade superficial do $\text{CO}_2$ no leito (m/s);
$z$	coordenada axial (m);

### Letras gregas

$\varepsilon$	porosidade do leito (adimensional);
$\varepsilon_p$	porosidade da partícula (adimensional);
$\mu$	viscosidade dinâmica do $\text{CO}_2$ (Pa.s);
$v$	velocidade intersticial do $\text{CO}_2$ no leito (m/s);
$\rho_1(t)$	massa específica do $\text{CO}_2$ na etapa de pressurização do extrator ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );
$\rho$	massa específica do $\text{CO}_2$ na etapa de extração ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );
$\rho_s$	massa específica do sólido poroso ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );
$\tau$	tortuosidade das partículas sólidas (adimensional).

## RESUMO

Neste trabalho estudou-se o processo de extração supercrítica de óleo essencial de folhas de uma variedade de Canforeira conhecida como Ho-Sho (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm var. *linaloolifera* Fujita), utilizando CO<sub>2</sub> como solvente. Os experimentos foram realizados variando os parâmetros de processo dentro das seguintes faixas: vazão de CO<sub>2</sub> entre 1,0 e 4,0 mL/min; pressão entre 80 e 100 bar, temperatura entre 40 e 60 °C e tamanho de partícula entre 0,37 e 1,0 mm. O equipamento utilizado foi um módulo de extração supercrítica HP8670 T, com uma célula de extração de 7 mL de volume útil. Foram propostos dois modelos matemáticos para a representação do processo. O modelo 1 foi uma versão modificada do tradicional *modelo do núcleo retrátil*, tendo como parâmetros ajustáveis um fator de correção ( $\alpha$ ) para o coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula (calculado a partir da correlação de WAKAO & KAGUEI, 1982) e outro fator de correção ( $\beta$ ) para a difusividade efetiva (calculada a partir da proposta de PINTO, 1994). O modelo 2 considerou um gradiente de concentração radial na fase sólida e utilizou, em adição aos já mencionados, um terceiro parâmetro cinético, calculado por uma equação do tipo Arrhenius, corrigido por um fator denominado  $\gamma$ . Ambos os modelos levaram em conta o termo de dispersão axial. A etapa inicial de pressurização do extrator foi também contemplada pelos modelos, sendo um diferencial deste trabalho. As soluções numéricas dos dois modelos foram comparadas aos resultados experimentais, sendo que o modelo que melhor se ajustou foi o modelo 2. As condições que maximizaram o rendimento em óleo essencial, para as variáveis e respectivas faixas estudadas, foram: pressão de 90 bar; temperatura de 60°C; vazão de CO<sub>2</sub> de 2,5 mL/min e tamanho de partícula de 0,37 mm.

Palavras-chave: extração supercrítica, óleo essencial, *ho-sho*, modelamento matemático, modelo do núcleo retrátil

## ABSTRACT

The supercritical extraction of comminuted leaves of a variety of Camphor Tree known as Ho-Sho (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm var. *linaloolifera* Fujita) with CO<sub>2</sub> was studied. Experiments were carried out within the following ranges: CO<sub>2</sub> flow rate between 1 and 4 mL/min; pressure between 80 and 100 bar; temperature between 40 and 60 °C and particle size between 0.37 and 1.0 mm. The equipment used was a HP 8670 T supercritical fluid extractor module with an extraction cell of 7 mL volume. Two mathematical models for the process were proposed. The model 1 was a modified version of the traditional *shrinking core model* with a correction factor ( $\alpha$ ) for the external mass transfer coefficient (calculated from the correlation of WAKAO & KAGUEI, 1982) and another correction factor ( $\beta$ ) for the effective diffusivity (calculated from the proposal of PINTO, 1994) as fitting parameters. The model 2 considered a radial concentration gradient in the solid phase and an additional kinetic parameter based on an Arrhenius like expression, adjusted by a  $\gamma$  factor. Both models considered axial dispersion and took into account the cell pressurization step. The best fit between the extraction model curves and the experimental data has been obtained using the model 2. Among the experiments executed, the largest essential oil yield was obtained at the following conditions: CO<sub>2</sub> flow rate of 2.5 mL/min, pressure of 90 bar, temperature of 60 °C and particle size of 0.37 mm.

Keywords: supercritical extraction, essential oil, ho-sho, mathematical modeling, *shrinking core model*

## 1 INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais têm uma larga utilização nas indústrias alimentícia, de cosméticos e perfumaria e de higiene e limpeza. O Brasil importa a maior parte dos óleos essenciais que a indústria nacional desses setores utiliza (na média dos últimos anos importou US\$ 10,8 milhões, contra US\$ 2,2 milhões em exportações) (ATTI-SERAFINI et al., 2001).

A produção nacional de óleos essenciais pode significar um novo nicho de negócios para a agricultura minifundiária da encosta superior do Nordeste do Estado do Rio Grande do Sul. O Pólo Oleoquímico de Plantas Aromáticas e Medicinais da Serra – RS, implantado em 1995, é uma iniciativa agroindustrial que busca a articulação entre a produção primária, o desenvolvimento tecnológico e a industrialização. A proposta do pólo envolve instituições de pesquisa, universidades, prefeituras, associações de produtores rurais, órgãos de apoio à extensão rural e governo.

O processo que levou à consolidação deste pólo começou em 1994, quando um pequeno grupo de pesquisadores do Instituto de Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul (IB-UCS) iniciou trabalhos na área de óleos essenciais. Inicialmente trabalhou-se com processos tradicionais de extração e com pequenas quantidades de matriz vegetal. O passo seguinte foi o projeto e construção de uma usina piloto de extração de óleos essenciais utilizando arraste a vapor, em 1996. Esta usina conta com uma caldeira capaz de gerar 250 kg/h de vapor saturado, na pressão de trabalho de até 7 kgf/cm<sup>2</sup>, e um vaso extrator com capacidade de 1680 L.

Em 1998 foi adquirido um módulo de extração supercrítica de bancada marca HP, modelo 7680T, e, desde então, diversos trabalhos na área foram realizados (CASSEL et al., 1999, ATTI-SANTOS et al., 2000, ATTI-SANTOS et al., 2001, FILIPPIS et al., 2001, PAROUL et al., 2002).

Os planos do IB-UCS até 2006 incluem o projeto e a construção de uma unidade de extração com fluido supercrítico, em escala piloto, em parceria com o departamento de engenharia química da UCS.

Em paralelo, pesquisadores do IB-UCS têm estudado alternativas aos métodos físicos de extração utilizados industrialmente. O uso de enzimas tem sido proposto na extração de óleos essenciais de frutas cítricas (SILVEIRA et al., 2002). No que diz respeito

à utilização de óleos, pesquisadores têm trabalhado na aplicação de óleos essenciais no controle de térmitas (cupins), utilizando óleos de plantas aromáticas (alecrim, citronela e manjerição)(BARROS et al., 2001).

Inserido neste contexto de pesquisa na área de óleos essenciais, o presente trabalho estudou o processo de extração de óleo essencial de ho-sho (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm, var. *linaloolifera* Fujita) utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico. Esta planta, originária da Ásia, tem sido explorada comercialmente pelo seu alto teor de linalol (FRIZZO et al., 2000). Os objetivos do trabalho incluíram o modelamento matemático do processo de extração e a determinação das condições de processo que permitem a obtenção de altos rendimentos em óleo essencial.

Este trabalho está estruturado em capítulos, sendo que o capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do assunto, enquanto que o capítulo 3 descreve os materiais e métodos utilizados. No capítulo 4 são apresentados detalhadamente os modelos matemáticos utilizados, e, na seqüência, o capítulo 5 traz os resultados obtidos e sua discussão. O capítulo 6 apresenta uma conclusão e também as sugestões para trabalhos futuros.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Óleos Essenciais

Um óleo essencial pode ser definido como o material volátil presente em plantas. Como regra geral, óleos essenciais são misturas complexas de terpenos, terpenos oxigenados, sesquiterpenos e sesquiterpenos oxigenados.

As plantas são uma fonte importante de produtos naturais biologicamente ativos, sendo que muitos dos quais se constituem em modelos para síntese de um grande número de fármacos. Alguns dos constituintes isolados de folhas, raízes, flores e frutos (flavonóides, taninos, alcalóides, cumarinas e terpenos) são os principais responsáveis pelas ações analgésicas, antiinflamatórias, antivirais, hipoglicemiantes, antiespasmódicas e antialérgicas das plantas (NODARI e GUERRA, 2000).

Os constituintes químicos encontrados no reino vegetal são sintetizados e degradados por inúmeras reações anabólicas e catabólicas, que compõem o metabolismo das plantas. A síntese de compostos essenciais para a sobrevivência das espécies vegetais, tais como açúcares, aminoácidos, ácidos graxos, nucleotídeos e seus polímeros derivados, faz parte do metabolismo primário das plantas. Por outro lado, os compostos sintetizados por outras vias e que aparentam não ter grande utilidade na sobrevivência das espécies fazem parte do metabolismo secundário, e, portanto, são denominados compostos secundários. Nas células, certos mecanismos bioquímicos garantem a condução dos compostos aos compartimentos de estocagem apropriados: os metabólitos mais hidrofílicos tendem a ser armazenados nos vacúolos, enquanto que os lipofílicos acumulam-se em dutos de células mortas ou ligam-se aos componentes celulares lipofílicos, como membranas, ceras cuticulares e lignina (SANTOS, 2000).

De acordo com MANN (1987), existem três pontos de origem e produção de compostos secundários, diferenciados mediante seus precursores:

- a) ácido chiquímico, como precursor de inúmeros compostos aromáticos;
- b) aminoácidos, fonte de alcalóides e peptídeos;
- c) acetato, que através de duas rotas biossintéticas, origina compostos como poliacetatos, terpenos, esteróis e outros.

Analisando apenas os metabólitos secundários obtidos de espécies lenhosas e que tenham alguma atividade biológica determinada, encontra-se um número de 940 compostos naturais ativos, distribuídos em dezenas de classes distintas de substâncias químicas, destacando-se os alcalóides e os terpenos (MANN, 1987).

As substâncias odoríferas em plantas atuam como inibidores da germinação, na proteção contra predadores, na atração de polinizadores, na proteção contra a perda de água e aumento de temperatura (BRUNETON, 1991; SIMÕES e SPITZER, 2000). Ainda, as plantas têm sido uma importante fonte de substâncias químicas com diferentes estruturas e com diversas atividades contra insetos, porém o seu uso direto ou de seus extratos brutos se limita a aplicações domésticas (VIEIRA et al., 2000). Entretanto, um grande número de compostos químicos com atividades conhecidas apresentam ação antiinflamatória, pesticida, inseticida, antisséptica, herbicida, antioxidante, entre outras atividades (DUKE, 1994), como mostra a Tabela 2.1:

**Tabela 2.1 – Propriedades de substâncias presentes em óleos essenciais de plantas**

<b>Componente</b>	<b>Propriedade</b>
d-limoneno	Anticancerígeno, herbicida, insetífugo, inseticida.
Cítral	Antiestamínico, bactericida, preventivo do câncer, herbicida.
1,8-cineol	Alopático, anestésico, antibronquítico, antisséptico, bactericida, expectorante, herbicida, insetífugo.
Timol	Antihelmíntico, antiinflamatório, antisséptico, bactericida, fungicida, larvicida, vermícida.
Linalol	Antisséptico, insetífugo, termitífugo.

Óleos essenciais cítricos são usados como aromatizantes em bebidas doces ou alcoólicas e em confeitaria. Em produtos farmacêuticos, servem para disfarçar gostos desagradáveis dos medicamentos e na perfumaria formam a base de numerosas composições, puras ou ainda associadas a moléculas sintéticas (HUET, 1991).

Pode-se considerar ainda as aplicações do d-limoneno. Este composto pode ser utilizado como solvente industrial, além de constituir matéria-prima para a fabricação de outros compostos químicos. Pode ainda ser utilizado em solventes de resinas, borracha, pigmentos, tintas, na fabricação de adesivos, etc. Além disso, ele é usado pelas indústrias farmacêutica e alimentícia como componente aromático e para dar sabor, sendo usado, por exemplo, na obtenção de sabores artificiais de menta e hortelã, na fabricação de doces, balas e gomas de mascar (ABECITRUS, 2000).

Propriedades inseticidas têm sido reconhecidas no óleo de muitas frutas cítricas, em anos recentes. Muitos produtos contendo d-limoneno, linalol ou extratos de óleo cru de cítricos têm tomado seu lugar no mercado mundial. Dois destes compostos, d-limoneno e linalol, são amplamente utilizados como aditivos em alimentos. Estes produtos são também utilizados em xampus para controle de moscas em cães e gatos (HOOSER, 1990).

Na indústria de vitaminas, o linalol é um importante intermediário na produção de vitamina E e constitui, como o geranial, ponto de partida para a produção de vitamina A (BAUER e GARBE, 1985). O linalol pode ser sintetizado por diferentes rotas químicas, a partir do  $\alpha$ -pineno ou do isopreno. O consumo mundial de linalol em 1988 foi estimado em seis milhões de toneladas (CLARK, 1988) e está crescendo ano após ano, devido ao fato de que ele não apenas é usado para a produção de vitaminas, mas também na indústria de fragrâncias. Uma alternativa para a produção de linalol a partir de uma fonte natural é o óleo essencial obtido de uma planta conhecida como Ho-Sho (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm var. *linaloolifera* Fujita), nativa da China, Formosa e Japão (YOSHIDA et al., 1969). Segundo estes autores, o principal componente do óleo essencial de Ho-Sho, obtido a partir de folhas da planta submetidas ao processo de extração com arraste a vapor, foi o linalol (80-90% m/m). FRIZZO et al. (2000) reportam teores de linalol de 95% no óleo essencial de Ho-Sho, obtido por hidrodestilação.

### **2.1.1 Composição Química dos Óleos Essenciais**

Quimicamente, a grande maioria dos óleos essenciais é constituída de derivados fenilpropanóides ou de terpenóides, sendo que estes últimos predominam (SIMÕES e SPITZER, 2000).

#### **2.1.1.1 Fenilpropanóides**

Os fenilpropanóides formam-se a partir do ácido chiquímico, que forma as unidades básicas dos ácidos cinâmico e p-cumárico. Esses últimos, por meio de reduções enzimáticas produzem propenilbenzenos e/ou alilbenzenos e, por meio de oxidações com degradação das cadeias laterais, geram aldeídos aromáticos. Ciclizações enzimáticas intramoleculares produzem cumarinas (SIMÕES e SPITZER, 2000).

### **2.1.1.2 Terpenóides**

Terpenos, hidrocarbonetos e derivados oxigenados terpenóides são os principais constituintes dos óleos essenciais. Estes compostos são formados por unidades do isopreno (5 carbonos). Os monoterpenos são compostos por duas unidades do isopreno (10 carbonos), os sesquiterpenos, por sua vez, são compostos por três unidades do isopreno (15 carbonos), os diterpenos por 20 unidades de carbono, os triterpenos por 30 unidades de carbono e os tetraterpenos por 40 unidades de carbono (BRUNETON, 1991). Dentre eles, os terpenos são a principal classe, sendo que um exemplo é o d-limoneno, um monoterpeno presente na maioria dos óleos essenciais já relatados (LANÇAS e CAVICHIOLI, 1990). Outros terpenóides, como os diterpenos, são encontrados apenas em óleos extraídos com solventes orgânicos (STEINEGGER e HANSEL, 1992).

Os monoterpenos podem, ainda, ser divididos em três grupos: acíclicos, monocíclicos e bicíclicos. Em cada um desses subgrupos há ainda outras classificações: hidrocarbonetos insaturados (por exemplo, o d-limoneno), álcoois (linalol), aldeídos ou cetonas, lactonas e tropolonas. As variações estruturais dos sesquiterpenos são da mesma natureza que as precedentes, podendo ser acíclicos (nerolidol), monocíclicos ou bicíclicos ( $\beta$ -selineno) ou lactonas sesquiterpênicas (BRUNETON, 1991; SIMÕES e SPITZER, 2000).

### **2.1.2 Processos Tradicionais de Extração de Óleos Essenciais**

Os processos tradicionais empregados para obter óleos essenciais são a destilação com arraste a vapor e a extração com solventes. A destilação utilizando vapor de água é uma operação unitária baseada na diferença de volatilidade de determinados compostos presentes na matéria-prima vegetal. A indústria prefere a destilação com arraste a vapor devido à sua maior simplicidade e economia, pois permite tratar de uma única vez quantidades significativas de material vegetal (GUENTHER, 1976). Este processo utiliza uma caldeira para geração de vapor, um extrator ou destilador, onde é colocada a matéria-prima a ser extraída, um condensador e um frasco de coleta denominado vaso florentino. O vapor é percolado através do leito de sólidos, no interior do vaso extrator, arrastando o óleo essencial. A mistura vapor-óleo essencial segue então para o condensador, onde ocorre a mudança de fase. O condensado é alimentado no vaso florentino, onde ocorre a separação

das fases, por diferenças de polaridade, já que os óleos essenciais são apolares ou pouco polares.

O processo de extração utilizando solvente consiste em colocar um solvente orgânico em contato com a matriz vegetal. Após um certo tempo, suficiente para que ocorra a transferência dos constituintes solúveis presentes na planta, efetua-se a separação das fases sólida e líquida. O óleo é obtido pela evaporação do solvente presente na fase líquida.

Os processos tradicionais de extração apresentam alguns inconvenientes e limitações. Nestes processos, os constituintes dos óleos essenciais podem sofrer degradação térmica ou então hidrólise, o que pode afetar a reprodução das fragrâncias naturais. Outro fator importante é a questão de restrição ao uso de solventes tóxicos, já que os óleos essenciais são utilizados em alimentos e em produtos farmacêuticos e cosméticos. Estes fatores influenciaram no surgimento, desenvolvimento e aplicações de novas operações de extração, incluindo a extração supercrítica.

### **2.1.3 Extração Utilizando Fluidos Supercríticos**

WILLIAMS (1981) reporta que a primeira proposta de aplicação prática da SCFE (do inglês *Supercritical Fluid Extraction*) ocorreu em 1943, para o desasfaltamento de petróleo.

Segundo SNYDER et al. (1984), cientistas alemães têm investigado a extração de produtos naturais usando fluidos supercríticos desde o início dos anos 60 do século passado. A primeira unidade industrial de extração supercrítica entrou em funcionamento na Alemanha, em 1978, para produzir café descafeinado.

Para entender o processo de SCFE é necessário compreender primeiramente o que é um fluido supercrítico. A temperatura crítica de um gás é a temperatura acima da qual o gás não pode ser liquefeito por compressão isotérmica. De maneira similar, a pressão crítica de um gás é a pressão acima da qual o gás não pode ser liquefeito por resfriamento isobárico. Para o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a temperatura crítica é 31 °C e a pressão crítica é 7,3 MPa. Quando um gás encontra-se numa condição em que tanto a temperatura quanto a pressão encontram-se em níveis superiores aos valores críticos, diz-se que este gás está no estado supercrítico. Nestas condições, o gás comprimido apresenta elevada densidade (próxima à de líquidos) e baixa viscosidade (próxima à de gases), além de alta

difusividade. Esta combinação de características permite que os fluidos supercríticos tenham boas condições de ser utilizados em processos de extração de solutos a partir de matrizes sólidas.

De um modo geral, pode-se dizer que o poder de solvência de um fluido supercrítico aumenta com a densidade, a uma dada temperatura. Já a uma densidade constante, este poder de solvência aumenta com a temperatura.

A extração com fluidos supercríticos (SCFE) é uma técnica que explora o poder de solvência de fluidos supercríticos geralmente a temperaturas e pressões próximas ao ponto crítico. É particularmente efetiva no isolamento de substâncias de médio peso molecular e polaridade relativamente baixa.

A principal vantagem da extração supercrítica sobre outro processo de separação muito utilizado na indústria (a destilação) é o fato de que os níveis de temperatura do processo de SCFE são moderados, o que evita ou ao menos minimiza a degradação de substâncias termolábeis.

Várias substâncias podem ser utilizadas como solventes supercríticos, tais como metano, etano e etileno, porém o CO<sub>2</sub> apresenta algumas características que o elegeram como uma opção diferenciada, entre elas:

- fácil separação do soluto por ser extremamente volátil;
- não tóxico;
- não inflamável;
- relativamente barato;
- não apresenta odor.

As propriedades de solvatação do dióxido de carbono supercrítico podem variar sobre uma extensa faixa, pela modificação da pressão e da temperatura (WALKER et al., 1994). Esta propriedade pode ser utilizada a fim de se realizar uma extração altamente seletiva de compostos de interesse a baixa temperatura e sem a adição de solventes orgânicos. Uma alternativa para o aumento da seletividade da extração pode ser o uso de co-solventes. Quando utilizado a baixas densidades, o CO<sub>2</sub> supercrítico tem habilidade limitada para dissolver moléculas polares. Entretanto, este problema pode ser contornado pela adição de um solvente ao fluido primário. Este segundo componente é referido como

um modificador ou co-solvente. Esta substância, a qual é líquida em condições normais, tem sido utilizada extensivamente a fim de alterar as propriedades de solvatação do CO<sub>2</sub> (TAYLOR, 1996).

Comparações de composição química entre extratos hidrodestilados e extraídos por SCFE a partir de ervas e temperos têm sido reportadas por diversos autores, tais como MOYLER e HEATH (1988) e NYKÄNEN et al. (1990). Altos rendimentos em compostos oxigenados obtidos por SCFE, quando comparados aos processos convencionais, têm sido associados à alta qualidade do aroma dos extratos (KERROLA et al., 1994).

A Tabela 2.2 apresenta dados de rendimento (expressos em (massa de óleo/massa de planta) x 100 ) obtidos por três processos de extração:

**Tabela 2.2 – Rendimentos obtidos por diferentes processos de extração**

Nome comum	Nome científico	Arraste a vapor	CO <sub>2</sub> supercrítico	Solvente orgânico
Camomila alemã	<i>Matricaria chamomilla</i>	0,3% a 1,0%	1,4%	-
Lavandin	<i>Lavandula grosso</i>	0,5 a 1,0%	3,5%	-
Limão	<i>Citrus limonum</i>	0,5 a 1%	0,9%	1,0%
Orégano	<i>Origanum vulgare</i>	3 a 4%	5%	-
Alecrim	<i>Rosmarinus officinalis</i>	0,5 a 1,1%	7,5%	5%
Sálvia	<i>Salvia officinalis</i>	0,5 a 1,1%	4,3%	8%

Fonte: MOYLER (1993)

Apesar das virtudes apresentadas pela SCFE, o processo também apresenta algumas desvantagens, frente aos processos convencionais: a periculosidade envolvida na operação, inerente aos processos a altas pressões e, além disso, as atitudes refratárias às mudanças do setor empresarial de pequeno e médio porte. Com relação a custos, deve-se levar em conta que produtos obtidos por SCFE apresentam qualidade superior, relacionada à composição mais fiel dos óleos aos aromas naturais das plantas. Isto significa que são produtos de alto valor agregado. Se, até pouco tempo atrás, o custo era considerado alto, hoje em dia, segundo GASPAR et al. (2003), processos de extração que utilizam CO<sub>2</sub> comprimido já se tornaram competitivos. Ademais, existem casos em que a SCFE permite a extração de produtos que não podem ser obtidos por outros meios (PERRUT, 2000).

## 2.2 Modelamento Matemático do Processo de SCFE

Um dos primeiros trabalhos relacionados ao modelamento matemático do processo de extração supercrítica foi o de BULLEY et al. (1984), que propuseram um modelo baseado em balanços diferenciais e nas leis de conservação de massa para o processo de extração de óleo de canola.

REVERCHON et al. (1993) propuseram um modelo matemático para a SCFE de óleos essenciais e de ceras cuticulares a partir de matrizes herbáceas. O modelo consistia num balanço diferencial numa partícula esférica, considerando difusão interna e é dado pela equação (2.1). Neste modelo, a ausência de perfil axial na fase fluida externa acarretou uma igualdade dos perfis radiais em todas as partículas. Esta consideração, externa às partículas, é equivalente a um banho infinito.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right] \quad (2.1)$$

onde:

- $c =$  concentração do soluto no sólido (kgmol/m<sup>3</sup>);
- $D_i =$  difusividade do soluto na matriz sólida (m<sup>2</sup>/s);
- $r =$  coordenada radial (m);
- $t =$  tempo (s).

GOTO et al. (1993) apresentaram um modelo matemático para a extração de óleo essencial de menta, baseado no equilíbrio de adsorção local do óleo essencial no lipídio das folhas, considerando partículas com geometria de placas planas. Este modelo tinha um parâmetro ajustável, a constante de equilíbrio de adsorção, considerava um perfil axial de concentração na coluna (convecção), difusão nos poros e a transferência de massa da partícula para o fluido *bulk* ocorria devido a um gradiente do tipo *linear driving force*. O balanço global na partícula era feito em termos de uma concentração média. O modelo completo é representado pelas equações (2.2) a (2.4):

$$\alpha \frac{dc}{dt} + \frac{c}{\tau} = -(1 - \alpha) k_p a_p (c - \bar{c}_i) \quad (2.2)$$



$$\beta \frac{d\bar{c}_i}{dt} = k_p a_p (c - \bar{c}_i) - (1 - \beta) \frac{d\bar{c}_s}{dt} \quad (2.3)$$

$$\bar{c}_s = K \bar{c}_i \quad (2.4)$$

onde:

- $a_p$  = área superficial específica ( $m^{-1}$ );
- $c$  = concentração do soluto na fase fluida *bulk* ( $kg/m^3$ );
- $\bar{c}_i$  = concentração média do soluto nos poros ( $kg/m^3$ );
- $\bar{c}_s$  = concentração média do soluto no sólido ( $kg/m^3$ );
- $K$  = constante de equilíbrio de adsorção (adimensional);
- $k_p$  = coeficiente de transferência de massa combinado (m/s);
- $\alpha$  = porosidade do leito (adimensional);
- $\beta$  = porosidade do sólido (adimensional);
- $\tau$  = tempo de residência do fluido no leito (s).

A primeira tentativa de introduzir uma descrição física do substrato vegetal na modelagem matemática foi feita por SOVOVÁ (1994), estudando o processo de extração de sementes moídas. Neste trabalho, a fase sólida foi dividida entre células abertas e células intactas. Assim, o soluto facilmente acessível das células abertas é extraído em primeiro lugar, e a extração do soluto contido nas células intactas ocorre mais lentamente. Este trabalho procurou combinar as equações para ambos os períodos num único modelo com solução analítica. As equações que descrevem o modelo são:

$$\left. \begin{aligned} O &= P + K \\ x(t=0) &= x_o = \frac{O}{N} = x_p + x_k = \frac{P}{N} + \frac{K}{N} \end{aligned} \right\} \text{Balanço de Massa de Solute} \quad (2.5) \text{ e } (2.6)$$

$$-\rho_s(1-\varepsilon) \frac{\partial x}{\partial t} = J(x, y) \quad \text{Balanço no Sólido} \quad (2.7)$$

$$\rho\varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} + \rho U \frac{\partial y}{\partial h} = J(x, y) \quad \text{Balanço no Fluido} \quad (2.8)$$

$$J(x > x_k, y) = k_f a_o \rho (y_r - y) \quad \text{Transf. Massa na etapa rápida} \quad (2.9)$$

$$J(x \leq x_k, y) = k_s a_o \rho_s (x - x^+) \quad \text{Transf. Massa na etapa lenta} \quad (2.10)$$

onde:

$a_o$  = área interfacial específica ( $\text{m}^{-1}$ );

$h$  = coordenada axial (m);

$J$  = taxa de transferência de massa ( $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$ );

$k_f$  = coeficiente de transferência de massa na fase fluida (m/s);

$k_s$  = coeficiente de transferência de massa na fase sólida (m/s);

$K$  = massa inicial de soluto de difícil acesso (kg);

$N$  = massa de sólido isento de soluto (kg);

$O$  = massa inicial de soluto na fase sólida (kg);

$P$  = massa inicial de soluto facilmente acessível (kg);

$t$  = tempo (s);

$U$  = velocidade superficial do solvente (m/s);

$x$  = concentração relacionada à fase sólida isenta de soluto  
(kg óleo/kg sólido);

$x_k$  = idem, no instante em que termina a extração do soluto

facilmente acessível =  $\frac{K}{N}$  (kg óleo/kg sólido);

$x^+$  = concentração na fase sólida na interface (kg óleo/kg sólido);

$y$  = concentração na fase fluida relativa ao solvente isento de soluto (kg óleo/kg solvente);

$y_r$  = solubilidade (kg óleo/kg solvente);

$\varepsilon$  = porosidade do leito (adimensional);

$\rho$  = massa específica do solvente ( $\text{kg/m}^3$ );

$\rho_s$  = massa específica do sólido ( $\text{kg/m}^3$ ).

ROY et al. (1996) utilizaram um modelo que considera uma partícula esférica contendo um núcleo central onde há soluto e que vai diminuindo à medida que se processa a extração. Este modelo é chamado na literatura de *modelo do núcleo retrátil*. Os autores utilizaram dois parâmetros ajustáveis (difusividade efetiva e solubilidade) e o modelo

representou bem os dados experimentais apenas para as partículas maiores. O modelo é composto pelas seguintes equações:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3k_f}{R} (c - c_i(R)) \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{3k_f}{R} (c - c_i(R)) \quad (2.12)$$

$$\frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.13)$$

$$\frac{\bar{q}}{q_o} = \left( \frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (2.14)$$

Condições de contorno :

$$r = r_c ; \quad c_i = c_{sat} \quad (2.15)$$

$$r = R ; \quad \left( D_e \frac{\partial c_i}{\partial r} \right)_{r=R} = k_f (c - c_i(R)) \quad (2.16)$$

$$z = 0 ; \quad v c - D_L \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (2.17)$$

$$z = L ; \quad \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (2.18)$$

Condições iniciais:

$$\left\{ \begin{array}{ll} c = 0 & em \quad t = 0 \\ c_i = c_{i_o} & em \quad t = 0 \\ r_c = R & em \quad t = 0 \end{array} \right\} \quad (2.19), (2.20) \text{ e } (2.21)$$

onde:

- $c$  = concentração de óleo na fase fluida *bulk* (kg/m<sup>3</sup>);  
 $c_i$  = concentração do óleo nos poros (kg/m<sup>3</sup>);  
 $c_{sat}$  = concentração de saturação (solubilidade) do óleo na fase fluida (kg/m<sup>3</sup>);  
 $D_e$  = difusividade efetiva (m<sup>2</sup>/s);  
 $D_L$  = coeficiente de dispersão axial (m<sup>2</sup>/s);  
 $k_f$  = coeficiente de transferência de massa no filme externo (m/s);  
 $L$  = comprimento do leito (m);  
 $\bar{q}$  = concentração média de óleo na fase sólida (kg/m<sup>3</sup>);  
 $q_o$  = concentração inicial de óleo na fase sólida (kg/m<sup>3</sup>);  
 $r$  = coordenada radial (m);  
 $R$  = raio das partículas (m);  
 $r_c$  = raio do núcleo (m);  
 $t$  = tempo (s);  
 $z$  = coordenada axial (m);  
 $\varepsilon$  = porosidade do leito (adimensional);  
 $v$  = velocidade intersticial do solvente (m/s);

REVERCHON (1996) propôs um modelo para a SCFE de óleo essencial de sálvia. Os resultados mostraram que a transferência de massa interna era a etapa controladora e provaram que a forma da partícula é um fator importante no ajuste aos dados experimentais. Este modelo considerava perfil axial na coluna e uma relação de equilíbrio linear entre as concentrações da fase sólida e da fase bulk, bem como transferência de massa partícula-fluido do tipo *linear driving force*. Constituem este modelo as equações (2.22) a (2.26):

Fase Fluida:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = 0 \quad (2.22)$$

Fase Sólida:

$$(1 - \varepsilon)V \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = -A_p K (\bar{c} - \bar{c}^*) \quad (2.23)$$

$$c = k_p \bar{c}^* \quad (2.24)$$

$$t_i = \frac{(1 - \varepsilon)V}{A_p K} \quad (2.25)$$

$$t_i = f \frac{l^2}{D_i} \quad (2.26)$$

onde:

$A_p$  = superfície total das partículas ( $m^2$ );

$c$  = concentração de óleo na fase fluida ( $kg/m^3$ );

$\bar{c}$  = concentração de óleo na fase sólida ( $kg/m^3$ );

$\bar{c}^*$  = concentração de óleo na fase sólida na interface sólido-fluido ( $kg/m^3$ );

$D_i$  = coeficiente de difusão interna ( $m^2/s$ );

$f$  = coeficiente que depende da geometria da partícula (adimensional);

$f = 3/5$  para esferas;

$f = 1/2$  para cilindros;

$f = 1/3$  para placas.

$K$  = coeficiente de transferência de massa interno ( $m/s$ );

$k_p$  = coeficiente de partição volumétrico do óleo entre as fases sólida e fluida, em equilíbrio (adimensional);

$l$  = volume da partícula/superfície da partícula (m);

$t$  = tempo (s);

$t_i$  = tempo de difusão interna (s);

$V$  = volume do extrator ( $m^3$ );

$z$  = coordenada axial (m);

- $\varepsilon =$  porosidade do leito (adimensional);  
 $v =$  velocidade intersticial do solvente (m/s).

Segundo REVERCHON e MARRONE (1997), diferentes estruturas vegetais (folhas, sementes, raízes, flores) podem apresentar diferentes comportamentos de transferência de massa. Tendo isto em mente e haja visto que a maioria dos trabalhos em extração utilizava como matrizes folhas e sementes, estes autores estudaram o processo de SCFE de óleo essencial de cravo, matriz que, além de ter características morfológicas diferenciadas, possui também um alto teor de óleo essencial. Diversos modelos foram testados, sendo que o que apresentou melhores resultados foi um modelo com um único parâmetro ajustável e que consistia num desvio das condições de equilíbrio devido a uma pequena resistência externa à transferência de massa. As seguintes equações descrevem este modelo:

Fase Fluida:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\rho_s}{\rho} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.27)$$

Fase Sólida:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_e a (c^* - c) = k_e a \left[ \left( \frac{q}{K} \right) - c \right] \quad (2.28)$$

onde:

- $a =$  área superficial específica das partículas ( $m^{-1}$ );  
 $c =$  concentração de óleo na fase fluida (kg óleo/kg  $CO_2$ );  
 $c^* =$  concentração de óleo na fase fluida, na interface (kg óleo/kg  $CO_2$ );  
 $D_L =$  coeficiente de dispersão axial ( $m^2/s$ );  
 $K = \frac{q}{c} =$  constante de equilíbrio (kg  $CO_2/kg$  sólido);  
 $k_e =$  resistência externa à transferência de massa (m/s);

- $q$  = concentração de óleo na fase sólida (kg óleo/kg sólido);  
 $t$  = tempo (s);  
 $z$  = coordenada axial (m);  
 $\varepsilon$  = porosidade do leito (adimensional);  
 $v$  = velocidade intersticial do solvente (m/s);  
 $\rho$  = massa específica do solvente (kg/m<sup>3</sup>);  
 $\rho_s$  = massa específica do sólido poroso (kg/m<sup>3</sup>).

O modelo com isoterma de adsorção linear desenvolvido por GOTO et al. (1993) não explicava o comportamento de extração limitado pela solubilidade. Por este motivo, GOTO et al. (1998) apresentaram um modelo que contempla a interação soluto-sólido e a solubilidade na fase fluida, apresentando bons resultados na SCFE de folhas de menta. Este modelo consiste nas equações (2.2) e (2.3), utilizando, neste caso, uma equação de equilíbrio de adsorção BET:

$$\frac{\bar{c}_s}{c_m} = \frac{K \left( \frac{\bar{c}_i}{c_{sat}} \right)}{\left( 1 - \frac{\bar{c}_i}{c_{sat}} \right) \left[ 1 + (K - 1) \frac{\bar{c}_i}{c_{sat}} \right]} \quad (2.29)$$

onde:

- $\bar{c}_i$  = concentração média do soluto nos poros (kg/m<sup>3</sup>);  
 $c_m$  = constante que corresponde à máxima quantidade de adsorção em monocamada (kg/m<sup>3</sup>);  
 $\bar{c}_s$  = concentração média do soluto no sólido (kg/m<sup>3</sup>);  
 $c_{sat}$  = concentração de saturação (solubilidade) do óleo na fase fluida (kg/m<sup>3</sup>);  
 $K$  = constante de equilíbrio de adsorção (adimensional).

SPRICIGO (1998) trabalhou com a extração de óleo essencial de noz moscada utilizando CO<sub>2</sub> líquido, utilizando um modelo baseado no núcleo retrátil. Nesta proposta, os coeficientes de transferência de massa e de dispersão axial foram calculados por correlações matemáticas e a difusividade efetiva foi utilizada como parâmetro de ajuste. Apesar de o modelo ter conseguido prever as etapas do processo de extração, constataram-se limitações associadas ao alto teor de óleo graxo da noz moscada e à assimetria das partículas.

REIS-VASCO et al. (2000) estudaram a SCFE de menta (folhas e flores) e propuseram um modelo matemático baseado num estágio de dessorção seguido por um período em que uma resistência interna à transferência de massa controlava o processo de extração. Este modelo leva em conta a estrutura vegetal, já que uma parte do óleo essencial da matriz estudada encontra-se em estruturas protegidas apenas por cutícula, enquanto que outra parte encontra-se em tricomas protegidos por cutícula e parede celular. O modelo consiste das seguintes equações:

Estágio de dessorção:

$$\left(1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\rho_s}{\rho} K_{eq}\right) \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial z} - D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0 \quad (2.30)$$

$$q = K_{eq}c \quad (2.31)$$

onde:

$K_{eq}$  = constante de equilíbrio de dessorção (kg CO<sub>2</sub>/kg sólido);

Outros símbolos seguem a nomenclatura já estabelecida neste trabalho.

Condição Inicial:

$$t = 0, \quad c = c_o \quad z > 0. \quad (2.32)$$



Condições de Contorno:

$$z = 0, \quad v c - D_L \frac{\partial c}{\partial z} = 0, \quad t > 0, \quad (2.33)$$

$$z = L, \quad \frac{\partial c}{\partial z} = 0, \quad t > 0. \quad (2.34)$$

Período de resistência interna à transferência de massa:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\rho_s}{\rho} \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -K_i a (q - q^*), \quad (2.36)$$

$$q^* = K_{eq} c, \quad (2.37)$$

onde:

$K_i$  = coeficiente interno de transferência de massa (fase sólida)(m/s);

$q^*$  = concentração de óleo no sólido, na interface (kg óleo/kg sólido).

Demais símbolos seguem a nomenclatura já estabelecida neste trabalho.

Condições iniciais:

$$t = t_o, \quad c = c_i, \quad z > 0, \quad (2.38)$$

$$t = t_o, \quad q = q_i, \quad z > 0. \quad (2.39)$$

Condições de contorno:

$$z = 0, \quad v c - D_L \frac{\partial c}{\partial z} = 0, \quad t > 0, \quad (2.40)$$

$$z = L, \quad \frac{\partial c}{\partial z} = 0, \quad t > 0. \quad (2.41)$$

REVERCHON e MARRONE (2001), estudando o processo de extração supercrítica de óleo de sementes, mostraram que o tamanho da partícula é um dos parâmetros que controlam a taxa de extração e até o rendimento assintótico em óleo. Estes autores utilizaram a microscopia eletrônica de varredura para observar a microestrutura das células, determinando o formato e o tamanho das células de sementes de girassol, de uva e de tomate, dentre outras. Com base nisto, propuseram um modelo que considera o soluto presente no sólido em duas fases separadas. Uma fase considera o soluto contido na estrutura interna das partículas (soluto “preso”) e a outra fase contém o soluto “livre”. O modelo é constituído pelas seguintes equações:

$$\varepsilon \rho \frac{\partial C}{\partial t} + \rho u \frac{\partial C}{\partial z} + (1 - \varepsilon) \phi_t \rho_s \frac{\partial P}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \phi_f \rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \quad (2.42)$$

$$\rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial t} = - \frac{k_f a (\rho_0 - K_\psi C)}{(1 - \varepsilon) \phi_f} \quad \text{enquanto } \psi > 0$$

$$\text{senão } \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \quad (2.43)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{k_t a (P - K_p C)}{(1 - \varepsilon) \phi_t} \quad (2.44)$$

Condições iniciais:

$$t = 0: \quad C = C_0; \quad P = P_0; \quad \psi = \psi_0 \quad \forall z. \quad (2.45), (2.46) \text{ e } (2.47)$$

Condições de contorno:

$$z = 0: \quad C = 0 \quad \forall t, \quad (2.48)$$

$$z = L: \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \forall t. \quad (2.49)$$

Os valores de  $\phi_f$  e  $\phi_t$  foram determinados com base em imagens das partículas geradas por microscopia eletrônica de varredura.

O valor de  $C_0$  foi calculado a partir do gráfico que relaciona o rendimento em óleo como função da massa de solvente utilizada.

Os valores de  $\psi_0$ ,  $P_0$  e  $\rho_s$  foram determinados por balanços de massa dados pelas equações (2.50) a (2.52):

$$\rho_0(1-\varepsilon)\phi_f = \rho_0(1-\varepsilon)\phi_f\psi_0 + C_0\rho\varepsilon \quad (2.50)$$

$$\rho_e Y_\infty = \rho_0\phi_f + P_0\rho_s\phi_t \quad (2.51)$$

$$\rho_s\phi_t = \rho_e(1-Y_\infty) \quad (2.52)$$

A relação das variáveis empregadas neste modelo é apresentada a seguir:

$a$  = superfície específica do sólido ( $m^{-1}$ );

$k_f$  = coeficiente de transferência de massa do óleo “livre” para a fase solvente (m/s);

$k_t$  = coeficiente de transferência de massa do óleo “preso” para a fase solvente (m/s);

$K_p$  = constante de equilíbrio entre o óleo “preso” e o solvente (kg/kg);

$K_\psi$  = constante de equilíbrio entre o óleo “livre” e o solvente (kg/kg);

$P$  = concentração de óleo no sólido expressa em termos de massa de soluto por unidade de massa de sólido insolúvel (kg/kg);

$P_0$  = concentração de óleo no sólido no início da extração (kg/kg);

$Y_\infty$  = rendimento assintótico da extração (adimensional);

$\phi_f$  = fração do volume da partícula ocupada pela fase óleo “livre” (adim.);

$\phi_t$  = fração do volume da partícula ocupada pela fase óleo “preso” (adim.);

$\rho_e$  = massa específica das partículas antes da extração ( $kg/m^3$ );

$\rho_0$  = massa específica do óleo ( $kg/m^3$ );

$\rho_s$  = massa específica do sólido insolúvel ( $kg/m^3$ );

$\psi$  = razão entre o volume de óleo “livre” e o volume das células abertas (adim.);

$\psi_0$  = razão entre o volume de óleo “livre” e o volume das células abertas no início da extração (adimensional).

Demais símbolos seguem a nomenclatura já estabelecida neste trabalho.

Depois deste panorama sobre o modelamento matemático do processo de SCFE, fica evidente que os vários modelos publicados diferem entre si não apenas do ponto de vista matemático. Os mecanismos de transferência de massa que controlam o processo mudam para matrizes vegetais distintas. De acordo com GASPAR et al. (2003), os modelos reportados na literatura geralmente pertencem a três categorias distintas: modelos empíricos, modelos baseados principalmente no balanço de massa na fase fluida e modelos cujo foco principal é o balanço de massa na fase sólida. Os modelos empíricos carecem de significação física e, portanto, torna-se difícil prever os seus parâmetros de ajuste. No caso dos modelos baseados no balanço de massa para a fase fluida, a maior parte do mecanismo de transferência de massa intrapartícula é perdido. Os modelos concentrados em balanços na fase sólida têm sido considerados os mais adequados para o processo de extração de óleos essenciais, devido ao fato de que o transporte intrapartícula é, normalmente, o fator limitante para a extração. Percebe-se, inclusive, uma tendência de se atribuir uma importância crescente ao estudo da matriz vegetal em trabalhos de modelagem. A cinética de extração de óleos essenciais a partir de matrizes vegetais depende não apenas das condições operacionais do processo, mas também da própria morfologia da planta, ou seja, em que parte da estrutura da matriz fica armazenado o óleo essencial e, portanto, qual a facilidade de acesso do solvente ao óleo. Como este trabalho não explorou aspectos sobre a microestrutura da planta, serão apresentadas duas propostas de modelos matemáticos com cinéticas distintas para a descrição do processo de extração. Os modelos serão baseados em balanços diferenciais de massa, sendo aplicados para a fase fluida e para a fase particulada. Além disto, a proposta compreende ainda o modelamento matemático da etapa de pressurização do extrator, que adquire importância maior quando se pensa em aumento de escala (*scale-up*) do processo.

Apesar de existir um esforço contínuo para a melhoria e aperfeiçoamento dos modelos propostos para a SCFE, ainda existem na literatura muitos modelos que não levam em conta alguns fenômenos, deixando-os embutidos em parâmetros que ficam mascarados com os ajustes aos dados experimentais. O ideal seria obter os parâmetros

independentemente do modelo, de forma que os resultados pudessem ser analisados sem interferências.

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1 Introdução**

A planta utilizada neste trabalho é uma variedade da canforeira (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm, Lauraceae) conhecida como Ho-Sho. Folhas moídas desta planta foram submetidas à extração utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico, visando a obtenção do óleo essencial. Os parâmetros estudados no processo foram temperatura de extração, pressão de extração, tamanho de partícula da folha moída e vazão de solvente.

Este capítulo consiste na descrição detalhada de como foram conduzidos os experimentos, bem como das análises cromatográficas realizadas com os extratos. Também são descritas algumas análises complementares e os procedimentos de cálculo adotados.

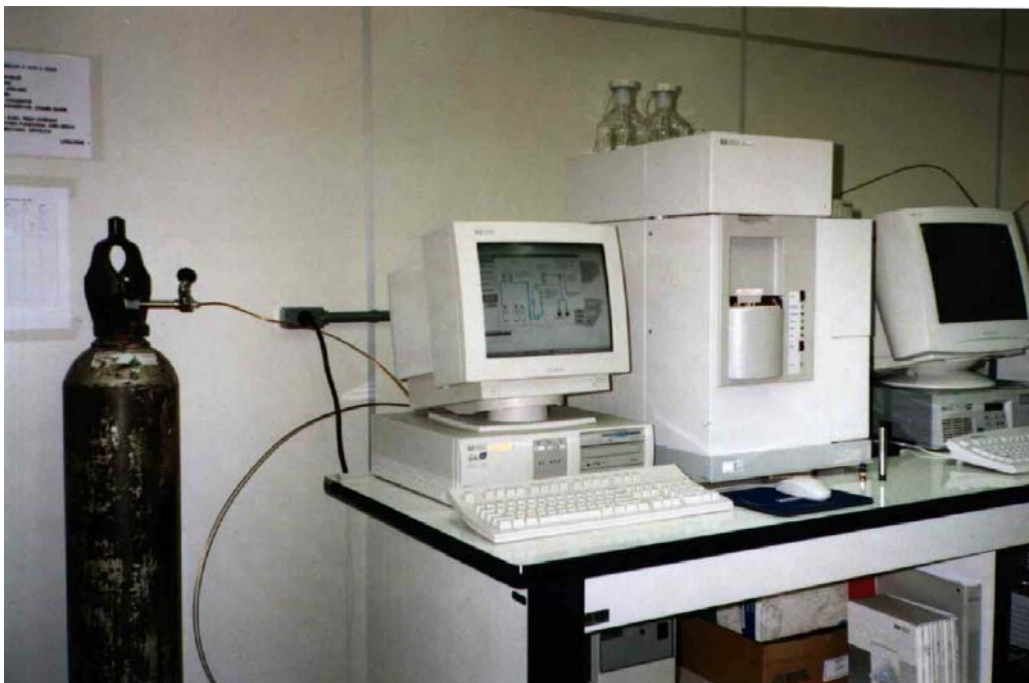
### **3.2 Procedimento Experimental**

#### **3.2.1 Preparação do Material para a Extração**

Folhas de exemplares da planta existentes no Instituto de Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul foram colhidas e submetidas à secagem em condições controladas (temperatura 20-22 °C e umidade relativa do ar 50-60%) durante um período de 7 dias. Após o período de secagem, as folhas foram submetidas ao processo de moagem, utilizando um moinho de facas tipo *Willye* TE-650, marca TECNAL. Peneiras da série Tyler foram utilizadas para separar as partículas em frações de tamanhos desejados (frações 14/20, 28/35 e 35/42). Preparada a fração de tamanho desejada para cada corrida experimental, as partículas eram introduzidas na célula de extração, cujo volume útil era de cerca de 7 mL, sem o uso de qualquer compressão, apenas fazendo com que o leito formado sofresse uma acomodação natural das partículas. Para evitar que alguma região do leito não fosse preenchida pelo sólido, o recipiente recebia algumas batidas leves para a acomodação do material. Uma vez alimentada a célula de extração, media-se a massa de sólido utilizando-se uma balança *Analytical Plus* AP 2500-0, marca OHAUS.

### 3.2.2 Descrição do Equipamento e do Processo de Extração

A extração com CO<sub>2</sub> supercrítico foi realizada no módulo Hewlett Packard 7680T, que se encontra no Instituto de Biotecnologia da UCS. O equipamento está apresentado na Figura 3.1, onde se observa o cilindro de CO<sub>2</sub> e a célula de extração auto-selante em aço inoxidável de volume útil de aproximadamente 7 mL (diâmetro interno 1,095 cm e comprimento de 8 cm) e um frasco de vidro de 2 mL, onde é recolhido o óleo essencial extraído. Na parte superior do equipamento observam-se os frascos com solventes utilizados no sistema de lavagem.

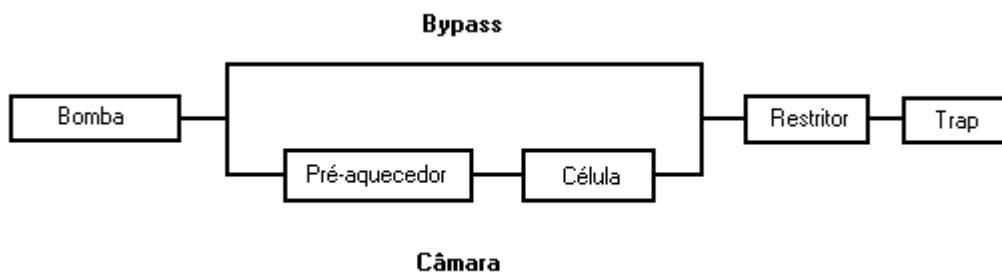


**Figura 3.1 – Módulo de extração supercrítica Hewlett Packard 7680T**

A seguir é feita uma descrição, passo a passo, das etapas do processo no equipamento.

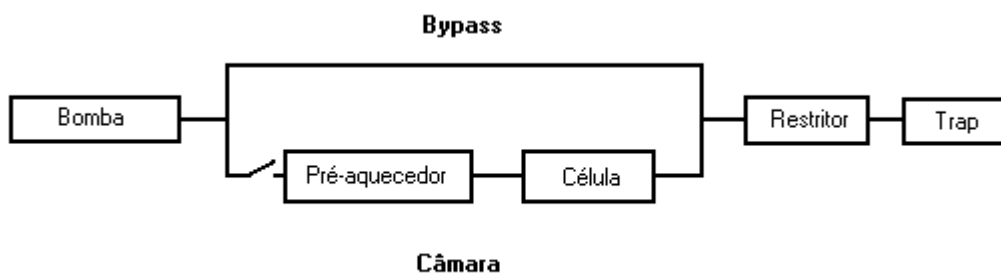
- 1) Especificar as condições de operação (temperatura, massa específica do fluido, vazão do fluido e tempo de extração) e a seqüência (conforme se queira ou não a retirada de amostras de óleo extraídas de tempo em tempo) utilizando o software. Colocar uma célula de extração na posição 1 do carrossel;

- 2) Pressionar *start*. O carrossel rotaciona a célula conectando-a na câmara de extração. O controle de temperatura é acionado. As válvulas da câmara e do *bypass* são abertas (Fig. 3.2);



**Figura 3.2 – Esquema da pré-pressurização da célula de extração**

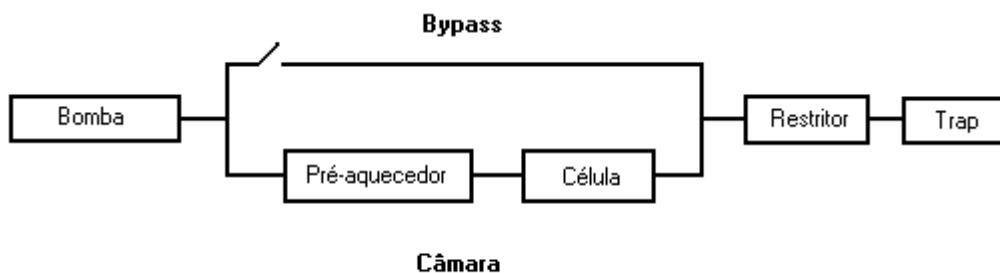
- 3) O fluido extrator flui através de ambas as válvulas e preenche a célula de extração pelos dois extremos. Isto evita o bombeamento de fluido através da amostra, até que a densidade e a temperatura atinjam o valor especificado;
- 4) Uma vez que sejam alcançadas a densidade e a temperatura desejadas, a válvula do lado da câmara fecha. A amostra permanece em contato com o fluido pelo tempo estabelecido pelo usuário. A bomba continua a alimentar o fluido, mas este escoar pelo *bypass* (Fig. 3.3);



**Figura 3.3 – Esquema pós-pressurização da célula de extração**

- 5) Quando o tempo de equilíbrio é atingido, a válvula do *bypass* fecha e abre a do lado da câmara. O fluido escoar através da amostra, carregando o óleo para o restritor e o *trap* (Fig. 3.4);





**Figura 3.4 – Esquema da extração**

- 6) O fluido proveniente da célula de extração passa por uma válvula muito pequena (restritor). Esta brusca queda de pressão provoca uma evaporação instantânea do CO<sub>2</sub>, ficando o óleo retido no recheio do *trap*, constituído por Hypersil ODS (cadeias octadecyl ligadas a esferas de sílica). A temperatura do *trap* é também selecionada pelo usuário, devendo ser baixa para evitar a volatilização e conseqüente perda do óleo. Nos experimentos ela foi mantida em  $-5^{\circ}\text{C}$ . O CO<sub>2</sub> deixa o sistema através de um *vent* no painel traseiro do equipamento;
- 7) A recuperação do óleo armazenado no *trap* é feita mediante o bombeamento de um solvente adequado para dissolvê-lo. A temperatura, a vazão e a quantidade de solvente utilizado são controladas pelo usuário. A solução resultante é direcionada a um pequeno frasco de vidro. Para a lavagem do *trap* foi utilizado hexano P.A e, o solvente supercrítico utilizado foi dióxido de carbono líquido 99,9% fornecido por White Martins do Brasil.

O esquema apresentado na Figura 3.5 é a tela do HP Chemstation, que mostra uma extração em andamento, onde se podem observar as condições experimentais, num determinado momento da extração. A linha azul mostra o caminho percorrido pelo CO<sub>2</sub>, a partir do cilindro de CO<sub>2</sub>, passando pela bomba de alta pressão, pelo cilindro de extração e pelo *trap* até sua saída do sistema, já despressurizado.

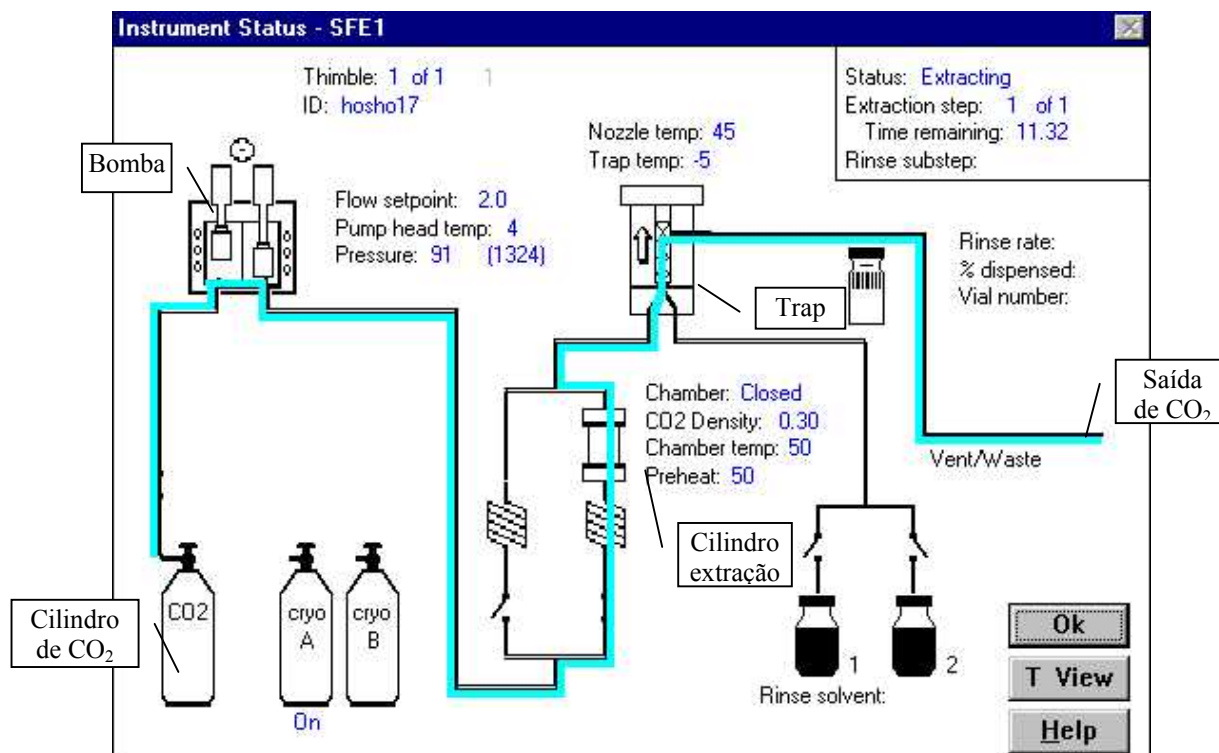


Figura 3.5– Tela do HP Chemstation durante a extração

A Figura 3.6 mostra a tela durante a lavagem do *trap*, onde a linha amarela mostra o caminho percorrido pelo hexano.

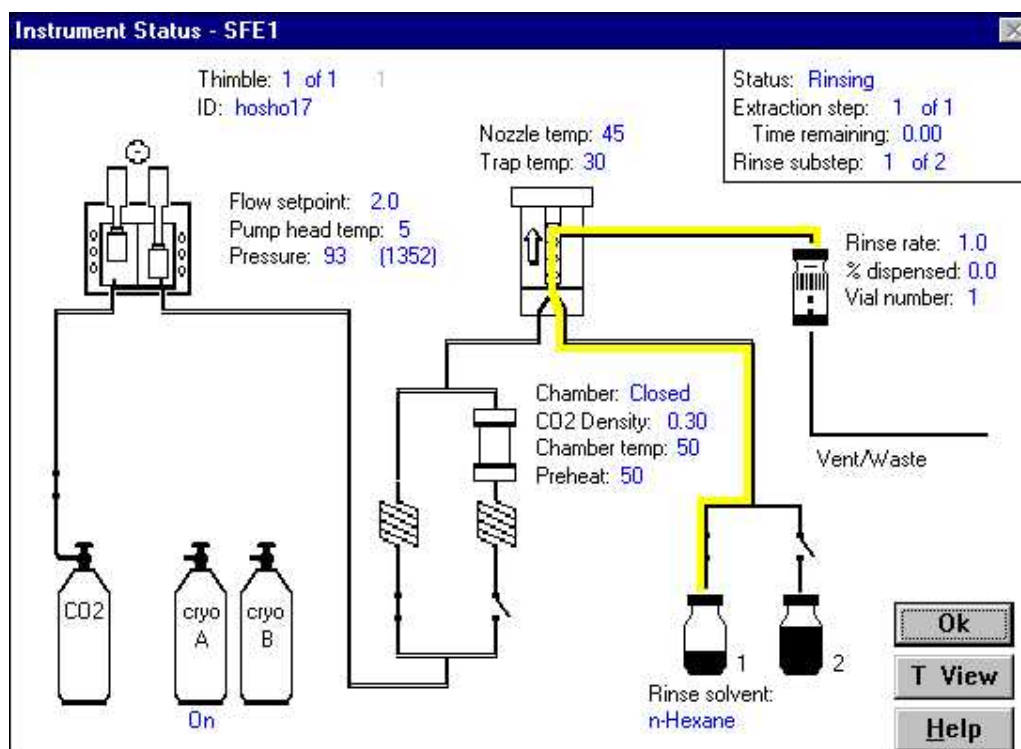


Figura 3.6 – Tela do HP Chemstation durante a lavagem do coletor (*trap*)

### 3.2.3 Matriz de Experimentos

As corridas experimentais seguiram um planejamento do tipo quadrados greco-latinos 3 x 3, sem repetição, conforme a matriz experimental apresentada na Tabela 3.1:

**Tabela 3.1 – Matriz experimental**

Corrida	Vazão (mL/min)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Tam. Partícula (mm)
1	1,0	80	40	0,37
2	1,0	90	50	0,50
3	1,0	100	60	1,00
4	2,5	80	50	1,00
5	2,5	90	60	0,37
6	2,5	100	40	0,50
7	4,0	80	60	0,50
8	4,0	90	40	1,00
9	4,0	100	50	0,37

Para cada uma das corridas executadas, recolhia-se, em frascos separados, o óleo obtido em intervalos de tempo pré-definidos, de modo a poder-se construir curvas de extração. Estes valores de tempo são apresentados na Tabela 3.2:

**Tabela 3.2 – Tempos para coleta de amostras durante cada corrida**

Amostra	Tempo (min)
1	3,0
2	5,0
3	10,0
4	20,0
5	30,0
6	45,0
7	75,0
8	120,0

### 3.2.4 Análises Cromatográficas

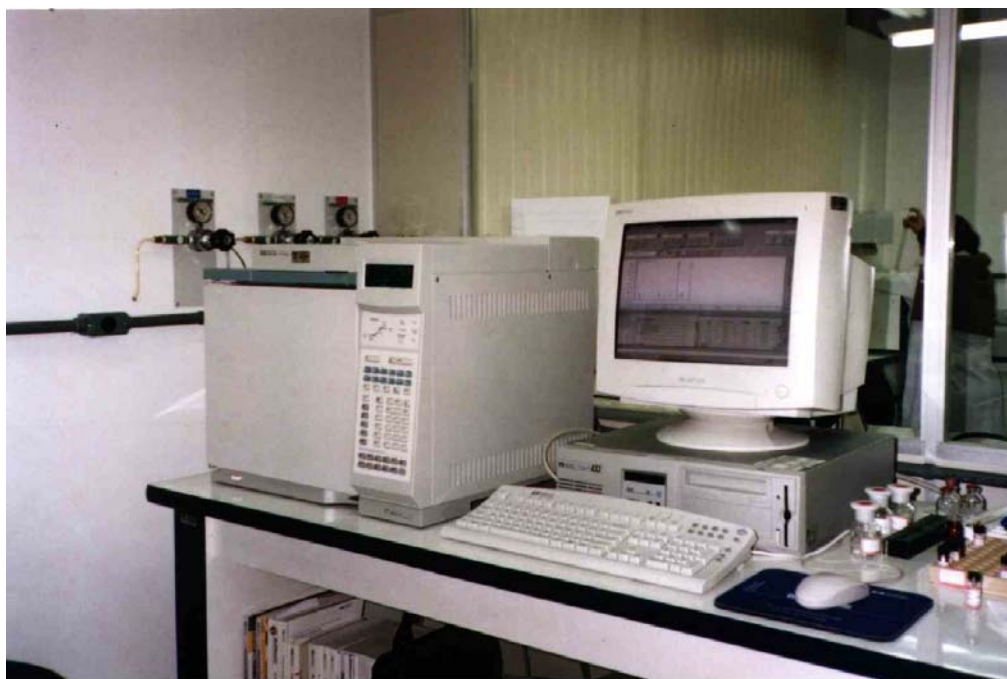
Os métodos instrumentais de análise utilizados foram a cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID) para a análise quantitativa e a cromatografia gasosa acoplada a um detector de massas (GC-MS) para análise confirmatória. Para a quantificação das amostras de óleo essencial, obtidas pelas extrações com CO<sub>2</sub> supercrítico, utilizou-se o método do padrão interno.

### 3.2.4.1 Determinação Qualitativa do Óleo Essencial

Para a determinação dos componentes presentes nos óleos essenciais obtidos nas extrações com fluido supercrítico, realizou-se também uma análise qualitativa de uma amostra de óleo essencial no cromatógrafo gasoso acoplado a um detector seletivo de massas Hewlett Packard GC 6890/MSD 5973, equipado com biblioteca de espectros Wiley.

### 3.2.4.2 Determinação Quantitativa do Óleo Essencial

Todas as análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás Hewlett Packard GC 6890 Series, mostrado na Figura 3.7, equipado com *software* de aquisição de dados *HP Chemstation*, injetor *split/splitless*, detector FID (*Flame Ionization Detector*), coluna capilar de sílica fundida *HP-Innowax* (30 m x 320  $\mu\text{m}$ ), 0,50  $\mu\text{m}$  espessura de filme (Hewlett Packard, Palo Alto, USA), com a seguinte programação de temperatura: 40 °C (8 minutos) para 180 °C a 3 °C/minuto, 180-230 °C a 20 °C/minuto, 230 °C (20 minutos); temperatura do injetor, 250 °C; temperatura do detector, 250 °C; *split ratio* 1:50; gás de arraste  $\text{H}_2$ , pressão na cabeça da coluna 34 kPa; volume injetado de amostra: 1,0  $\mu\text{L}$ .



**Figura 3.7– Cromatógrafo à gás Hewlett Packard GC 6890 Series**

Na quantificação do óleo essencial extraído, utilizou-se o método do padrão interno. Este método consiste na adição de uma solução de um padrão comercial, de concentração conhecida, no extrato antes da análise cromatográfica. Este padrão interno deve ter fator de resposta semelhante aos dos principais componentes do extrato. Considerando estes critérios escolheu-se o 3-octanol, 97% de pureza (Aldrich, USA) como padrão interno, por possuir massa molar próxima à do linalol, o principal componente do óleo essencial extraído. Considerou-se também que os componentes do óleo possuem o mesmo fator de resposta. Desta forma, calculou-se a quantidade total de óleo essencial extraída e, a partir destes valores, determinaram-se os rendimentos dos extratos obtidos. Preparou-se uma solução  $11,516 \text{ g L}^{-1}$ , de 3-octanol em hexano e adicionou-se 1 mL desta solução em cada amostra de óleo essencial extraído, que corresponde a 0,011516 g de 3-octanol em cada amostra. Analisou-se 1  $\mu\text{L}$  destas amostras no cromatógrafo. Desta forma, para cada amostra de óleo essencial, com 3-octanol e hexano, obteve-se um cromatograma. Os cromatogramas apresentam vários picos, cada um representando uma substância. A magnitude de cada pico varia conforme a quantidade de cada substância existente na amostra, e cada uma apresenta um tempo de retenção diferente, que varia conforme sua polaridade. No método utilizado, o hexano aparece nos primeiros minutos de análise e seu pico é desprezado, o 3-octanol apresenta um tempo de retenção de 26 minutos e, o linalol, que é o principal componente do óleo essencial obtido, apresenta tempo de retenção de 32,3 minutos. Os outros picos representam os componentes minoritários presentes nos óleos essenciais. O equipamento calcula, por integração, a área de cada pico. A partir da relação das áreas do padrão interno com as áreas dos componentes do óleo essencial, obtém-se a massa de óleo essencial existente na amostra, da seguinte maneira:

$$A_O = A_T - A_P \quad (3.1)$$

onde  $A_O$  é a área do óleo essencial,  $A_T$  é a área total (somatório das áreas de todos os picos) e  $A_P$  é a área do padrão (3-octanol).

Assim:

$$m_O = \frac{m_P \times A_O}{A_P} \quad (3.2)$$

onde  $m_O$  é a massa de óleo essencial, em g, e  $m_P$  é a massa do padrão (3-octanol), em g, acrescentada à amostra.

Os rendimentos de óleo essencial em relação à massa total de folhas estão apresentados na Tabela 3.3 e foram calculados a partir da relação:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_o}{m_{\text{planta}}} \times 100 \quad (3.3)$$

onde  $m_{\text{planta}}$  é a massa de folhas moídas da planta utilizada em cada extração.

**Tabela 3.3– Rendimentos em óleo essencial (massa de óleo / massa de planta) x 100**

Corrida	% Óleo extraído
1	3,57
2	3,58
3	2,23
4	2,79
5	4,31
6	2,76
7	2,90
8	2,29
9	3,15

### 3.2.5 Procedimentos Complementares

Para tornar possível o modelamento matemático do processo de extração, ainda são necessárias algumas análises de caracterização das partículas sólidas do material que será submetido ao processo. Estas análises incluem a determinação de sua massa específica e sua porosidade.

#### 3.2.5.1 Determinação da Massa Específica das Partículas Porosas ( $\rho_s$ )

A massa específica das partículas porosas (densidade aparente das partículas) foi determinada utilizando a técnica de porosimetria com mercúrio, utilizando pressões crescentes até 3000 psi, no laboratório do CCDM da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizando o equipamento *Poresizer 9320* da *Micromeritics*.

### 3.2.5.2 Determinação da Porosidade das Partículas ( $\varepsilon_p$ )

Para a determinação da porosidade das partículas, uma amostra com massa conhecida foi submetida a um ensaio de picnometria com hélio. A análise foi feita no laboratório do CCDM da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizando o equipamento *Ultrapycnometer 1000* da *Quantachrome*. Esta análise permite obter o valor da densidade do esqueleto ( $\rho_{esq}$ ) da partícula, e, desta forma, calcular a porosidade da mesma, através da equação:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_{esq}} \quad (3.4)$$

### 3.2.5.3 Determinação da Porosidade do Leito ( $\varepsilon$ )

A densidade aparente de um leito de partículas sólidas é definida como a relação entre a massa de partículas do leito e o volume ocupado pelo leito, isto é:

$$\rho_a = \frac{m_s}{V_{leito}} \quad (3.5)$$

onde:

$m_s$  = massa de sólidos no leito (kg);

$V_{leito}$  = volume ocupado pelo leito (m<sup>3</sup>);

$\rho_a$  = densidade aparente do leito (kg/m<sup>3</sup>).

Uma vez conhecida a densidade aparente do leito, cujo valor experimental é simples de se obter, e sendo conhecida também a massa específica da partícula porosa ( $\rho_s$ ), torna-se possível calcular a porosidade do leito de partículas sólidas através da relação:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} \quad (3.6)$$

onde:

$\varepsilon$  = porosidade do leito de partículas sólidas (adimensional);

$\rho_s$  = massa específica da partícula porosa ( $\text{kg/m}^3$ ).

#### 3.2.5.4 Determinação do Diâmetro Médio das Partículas

O diâmetro médio das partículas utilizadas neste trabalho foi determinado através de aberturas médias de peneiras da série Tyler. As frações utilizadas foram a 14/20, a 28/35 e a 35/42.

#### 3.2.5.5 Determinação da Tortuosidade das Partículas Sólidas

A tortuosidade das partículas pode ser obtida utilizando-se as informações obtidas na porosimetria com mercúrio. De acordo com PINTO (1994) a expressão para o cálculo da tortuosidade pode ser escrita como:

$$\tau^2 = \sum_{i=1}^n \frac{V_i}{d_i^4} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n V_i}{\left( \sum_{i=1}^n \frac{V_i}{d_i^2} \right)^2} \quad (3.7)$$

onde:

$n$  = número de pontos da porosimetria de mercúrio;

$d_i$  = diâmetro de poro (m);

$V_i$  = volume incremental de mercúrio correspondente ao diâmetro de poro  $d_i$  ( $\text{m}^3$ );

$\tau$  = tortuosidade das partículas sólidas (adimensional).



### 3.3 Procedimentos de Cálculo

#### 3.3.1 Determinação da Velocidade Superficial do CO<sub>2</sub> no Leito de Partículas

A vazão de CO<sub>2</sub> selecionada no software do equipamento, para cada corrida, é a vazão medida em condições de trabalho, isto é, em condições supercríticas. Portanto, para obter a velocidade superficial basta usar a relação:

$$u = \frac{Q}{\pi d^2 / 4} \quad (3.8)$$

onde:

- $Q$  = vazão volumétrica de CO<sub>2</sub> nas condições de operação (m<sup>3</sup>/s);
- $d$  = diâmetro interno da célula de extração (m);
- $u$  = velocidade superficial do CO<sub>2</sub> no leito (m/s).

#### 3.3.2 Determinação da Velocidade Intersticial do CO<sub>2</sub> no Leito de Partículas

A velocidade intersticial é obtida pela equação:

$$v = \frac{u}{\varepsilon} \quad (3.9)$$

onde:

- $v$  = velocidade intersticial do CO<sub>2</sub> no leito de partículas (m/s);
- $\varepsilon$  = porosidade do leito de partículas (adimensional).

#### 3.3.3 Determinação da Concentração de Óleo Essencial no Núcleo

A concentração de óleo essencial no núcleo foi calculada dividindo-se a massa de óleo essencial extraída pela massa de planta utilizada em cada corrida:

$$C_N = \frac{\text{massa de óleo extraída}}{\text{massa de planta utilizada}} \quad (3.10)$$

onde:

$C_N$  = concentração de óleo essencial no núcleo (kg óleo/ kg planta).

### 3.3.4 Determinação da Massa Específica do CO<sub>2</sub>

A massa específica do CO<sub>2</sub>, nas condições de operação, foi estimada utilizando-se a equação de estado de Peng-Robinson, escrita na forma cúbica no fator de compressibilidade ( $z$ ):

$$z^3 - (1 - B^*)z^2 + (A^* - 2B^* - 3B^{*2})z - A^*B^* + B^{*2} + B^{*3} = 0 \quad (3.11)$$

com:

$$A^* = \frac{a P}{R^2 T^2} \quad (3.12)$$

$$B^* = \frac{b P}{R T} \quad (3.13)$$

onde:

$P$  = pressão absoluta do CO<sub>2</sub> na condição de operação;

$T$  = temperatura absoluta do CO<sub>2</sub> na condição de operação;

$R$  = constante universal dos gases.

As constantes  $a$  e  $b$  para o CO<sub>2</sub> são obtidas a partir dos valores da temperatura crítica ( $T_c = 304$  K) e da pressão crítica ( $P_c = 73,8$  bar), bem como do fator acêntrico ( $\omega = 0,224$ ), utilizando as seguintes expressões:

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \quad (3.14)$$

$$b = 0,0778 \frac{R T_c}{P_c} \quad (3.15)$$

$$\alpha = \left[ 1 + k \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (3.16)$$

$$k = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,2699 \omega^2 \quad (3.17)$$

Uma vez obtida a raiz real positiva do polinômio cúbico em  $z$ , a massa específica do CO<sub>2</sub> pode ser calculada como:

$$\rho = \frac{P M}{z R T} \quad (3.18)$$

onde:

$M$  = massa molar do CO<sub>2</sub>;

$z$  = fator de compressibilidade do CO<sub>2</sub> nas condições de operação;

$\rho$  = massa específica do CO<sub>2</sub> nas condições de operação.

### 3.3.5 Determinação da Viscosidade do CO<sub>2</sub>

A viscosidade do CO<sub>2</sub>, nas condições de temperatura e pressão empregadas, foi calculada pela correlação de Altunin e Sakhabetdinov (1972), citada por SPRICIGO (1998), válida para temperaturas entre 220 e 1300 K e pressões até 1200 bar:

$$\mu = \mu_o \exp \sum_{i=1}^4 \sum_{j=0}^1 \frac{a_{ij} \rho_r^i}{T_r^j} \quad (3.19)$$

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

onde:  $T_r$  = temperatura reduzida;

$\rho_r$  = densidade reduzida;

$\mu$  = viscosidade do CO<sub>2</sub> na temperatura e pressão do sistema (μPa.s);

$\mu_o$  = viscosidade do CO<sub>2</sub> a baixa pressão, calculada na mesma temperatura do sistema a alta pressão (μPa.s).

Os coeficientes  $a_{ij}$  foram determinados para o CO<sub>2</sub> na faixa de temperatura e pressão de validade da correlação e apresentados por SOVOVÁ e PROCHÁZKA (1993):

$$\begin{array}{ll} a_{10} = 0,248566120 & a_{11} = 0,004894942 \\ a_{20} = -0,37330066 & a_{21} = 1,22753488 \\ a_{30} = 0,363854523 & a_{31} = -0,774229021 \\ a_{40} = -0,0639070755 & a_{41} = 0,142507049 \end{array}$$

### 3.3.6 Determinação do Coeficiente Binário de Difusão ( $D_{AB}$ )

Para prever o valor do coeficiente binário de difusão entre o óleo essencial e o CO<sub>2</sub>, foi utilizada a correlação de Wilke-Chang (REID et al., 1987):

$$D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (3.20)$$

onde:

- $D_{AB}$  = coeficiente binário de difusão (cm<sup>2</sup>/s);
- $\phi$  = fator de associação do solvente (1,0 para o CO<sub>2</sub>) (adimensional);
- $M_B$  = massa molar do solvente (g/mol);
- $T$  = temperatura (K);
- $\mu_B$  = viscosidade do solvente nas condições de temperatura e pressão do sistema (cP);
- $V_A$  = volume molar do soluto (cm<sup>3</sup>/mol).

### 3.3.7 Determinação das Concentrações de Saturação (C<sub>sat</sub>)

A determinação das concentrações de saturação do óleo essencial no CO<sub>2</sub> foi feita considerando o óleo como linalol puro, partindo dos dados do equilíbrio líquido-vapor para o sistema linalol-CO<sub>2</sub> obtidos por CHANG e CHEN (1999). Com estes dados foi possível

obter curvas que relacionam a concentração de saturação com a pressão, para os três níveis de temperatura utilizados:

T = 40 °C:

$$C_{sat} = 0,0164059 \left( \frac{P}{100} \right)^2 + 0,0139895 \left( \frac{P}{100} \right) - 0,0003547 \quad (3.21)$$

T = 50 °C:

$$C_{sat} = 0,0216887 \left( \frac{P}{100} \right)^2 + 0,0100116 \left( \frac{P}{100} \right) + 0,0019313 \quad (3.22)$$

T = 60 °C:

$$C_{sat} = 0,0033764 \left( \frac{P}{100} \right)^{18,99914} + 0,0069769 \left( \frac{P}{100} \right) + 0,0002138 \quad (3.23)$$

onde:

$C_{sat}$  = concentração de saturação do óleo (considerado como linalol puro) no CO<sub>2</sub>  
(kg óleo/kg CO<sub>2</sub>);

$P$  = pressão no extrator (bar).

### 3.3.8 Estimativa do Coeficiente de Dispersão Axial ( $D_L$ )

O coeficiente de dispersão axial foi estimado pela correlação proposta por TAN e LIOU (1989) para o escoamento em leitos fixos utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico:

$$Pe_p = 1,634 Re^{0,265} Sc^{-0,919} \quad (3.24)$$

onde:

$$Pe_p = \text{número de Peclet para a partícula} = \frac{d_p v}{D_L};$$

$$Re = \text{número de Reynolds para a partícula} = \frac{d_p v \rho}{\mu};$$

$$Sc = \text{número de Schmidt} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}.$$

### 3.3.9 Estimativa da Difusividade Efetiva ( $D_{ef}$ )

A difusividade efetiva foi estimada de acordo com PINTO (1994):

$$D_{ef} = \frac{\varepsilon_p}{\tau^2} D_{AB} \quad (3.25)$$

onde:

- $\varepsilon_p$  = porosidade da partícula (adimensional);
- $\tau$  = tortuosidade da partícula (adimensional);
- $D_{AB}$  = coeficiente binário de difusão ( $m^2/s$ );
- $D_{ef}$  = difusividade efetiva ( $m^2/s$ );

### 3.3.10 Estimativa do Coeficiente de Transferência de Massa ( $k_f$ )

Para o cálculo do coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula utilizou-se a correlação de WAKAO e KAGUEI (1982):

$$Sh = 2 + 1,1 Sc^{1/3} Re^{0,6} \quad (3.26)$$

onde:

$$Re = \text{número de Reynolds para a partícula} = \frac{d_p v \rho}{\mu};$$

$$Sc = \text{número de Schmidt} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}};$$

$$Sh = \text{número de Sherwood} = \frac{k_f d_p}{D_{AB}}.$$

## 4 MODELOS MATEMÁTICOS

Os modelos matemáticos propostos neste trabalho serão baseados em balanços diferenciais de massa, sendo aplicados para a fase fluida e para a fase particulada. Como uma das variáveis independentes para estas equações é o tempo, os modelos necessitam, para sua resolução, de condições iniciais bem estabelecidas. Estas nem sempre são simples de ser determinadas. Para dar conta disto, os procedimentos normalmente utilizados na prática recaem em uma de duas alternativas: ou a pressurização da coluna é feita de forma suficientemente rápida de modo a minimizar a extração durante o período de preenchimento do extrator, de forma a poder considerar-se que a concentração inicial de óleo na fase fluida é nula, ou, então, uma vez atingida a condição de operação (pressão e temperatura), deixa-se o sistema permanecer um determinado tempo nestas condições para que se considere o estabelecimento de uma concentração de equilíbrio, que pode ser, inclusive, a concentração de saturação.

A proposta apresentada neste trabalho compreende a modelagem matemática da etapa de pressurização do extrator, além da etapa de extração propriamente dita. Desta maneira, as condições iniciais para a etapa de extração serão as obtidas ao final da etapa de pressurização. Na etapa de pressurização, o solvente é bombeado para o interior da célula de extração, através das suas duas extremidades. Esta é uma característica importante do equipamento utilizado, que impede que ocorra a formação de regiões de concentrações heterogêneas na célula de extração, durante a etapa de pressurização. A etapa de extração inicia-se quando as condições da célula de extração atingem as especificações desejadas para cada corrida experimental (temperatura e pressão). A partir deste momento, um fluxo constante de CO<sub>2</sub>, de acordo com o especificado para cada experimento, atravessa o extrator, carregando o óleo essencial para fora do mesmo.

### 4.1 Apresentação dos Modelos

A equação para a fase fluida considera a transferência do óleo essencial para o fluido *bulk* através de um filme externo à partícula com um respectivo coeficiente de transferência de massa.

Na etapa de pressurização, a fase fluida é modelada como um banho infinito. As propriedades do fluido são consideradas dependentes apenas do tempo. A equação para a fase fluida na etapa de pressurização pode, então, ser escrita como:

$$\frac{dC_1(t)}{dt} = -\frac{C_1(t)}{\rho_1(t)} \cdot \frac{d\rho_1(t)}{dt} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{3k_f}{R} \left( C_1(t) - C_{p1}(r,t) \Big|_{r=R} \right) \quad (4.1)$$

$$\text{Condição inicial :} \quad C_1(0) = 0. \quad (4.2)$$

Para a etapa de extração, a equação para a fase fluida é obtida considerando-se o termo de dispersão axial e o processo ocorrendo de forma isotérmica e isobárica. A equação resultante é:

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} - v \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{3k_f}{R} \left( C(z,t) - C_p(z,r,t) \Big|_{r=R} \right) \quad (4.3)$$

Condição inicial:

$$C(z,0) = C_1(t = \text{tempo de pressurização}) \quad (4.4)$$

Condições de contorno:

$$z = 0, \quad vC(z,t) - D_L \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = 0 \quad (\forall t) \quad (4.5)$$

$$z = L, \quad \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = 0 \quad (\forall t) \quad (4.6)$$

Para os balanços de massa na fase particulada são propostos dois modelos distintos, baseados em cinéticas diferenciadas. O modelo 1 está baseado no *modelo de núcleo retrátil*, originário da área de reatores químicos, onde é conhecido como *modelo do núcleo não reagido*, adaptado inicialmente por ROY et al. (1996) e aperfeiçoado por SPRICIGO (1998). O modelo assume a existência de um núcleo de soluto no interior de uma partícula esférica, o qual reduz-se continuamente com o decorrer da extração. A equação que



governa a transferência de massa no interior dos poros da partícula considera uma difusividade efetiva para o óleo, estimada com base na tortuosidade das partículas, na sua porosidade e também no coeficiente binário de difusão do óleo no CO<sub>2</sub>, de acordo com a equação (3.25). O soluto difunde no interior dos poros na região compreendida entre a superfície do núcleo ( $r = r_c$ ) e a superfície da partícula ( $r = R$ ). Assume-se que, na superfície do núcleo, o solvente esteja sempre saturado. Quando o núcleo for esgotado, a condição de contorno para a concentração de óleo no interior dos poros passa a ser de simetria. O modelo obtido para a fase particulada pode ser escrito como:

Etapa de pressurização:

$$\frac{\partial C_{p1}(r,t)}{\partial t} = \frac{D_{ef1}(t)}{\varepsilon_p} \left( \frac{\partial^2 C_{p1}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{p1}(r,t)}{\partial r} \right) - \frac{C_{p1}(r,t)}{\rho_1(t)} \frac{d\rho_1(t)}{dt} \quad (4.7)$$

Condição inicial:

$$C_{p1}(r,0) = 0 \quad (\forall r) \quad (4.8)$$

Condições de contorno:

$$r = r_{c1}; \quad C_{p1}(r,t) = C_{sat1}(t) \quad \text{se } r_{c1} \neq 0; \quad (4.9)$$

$$r = r_{c1}; \quad \frac{\partial C_{p1}(r,t)}{\partial r} = 0 \text{ (simetria)} \quad \text{se } r_{c1} = 0; \quad (4.10)$$

$$r = R; \quad D_{ef1}(t) \frac{\partial C_{p1}(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_{f1}(t) (C_1(t) - C_{p1}(r,t) \Big|_{r=R}) \quad (\forall t). \quad (4.11)$$

Etapa de extração:

$$\frac{\partial C_p(z,r,t)}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{\varepsilon_p} \left( \frac{\partial^2 C_p(z,r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p(z,r,t)}{\partial r} \right) \quad (4.12)$$

Condição inicial:

$$C_p(z, r, 0) = C_{p1}(r, t = \text{tempo de pressurização}) \quad (\forall z) \quad (4.13)$$

Condições de contorno:

$$r = r_c; \quad C_p(z, r, t) = C_{sat} \quad \text{se } r_c \neq 0; \quad (4.14)$$

$$r = r_c; \quad \frac{\partial C_p(z, r, t)}{\partial r} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad \text{se } r_c = 0; \quad (4.15)$$

$$r = R; \quad D_{ef} \frac{\partial C_p(z, r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_f \left( C(z, t) - C_p(z, r, t) \Big|_{r=R} \right) \quad (\forall t). \quad (4.16)$$

A presente proposta difere da de SPRICIGO (1998) na forma de calcular o recuo do núcleo. Neste trabalho considerou-se que a variação de massa de óleo no núcleo é igual ao fluxo de massa na superfície do núcleo, multiplicado pela área da superfície do núcleo. As equações obtidas para as duas etapas do processo são:

Etapa de pressurização:

$$\frac{dr_{c1}(t)}{dt} = \frac{D_{ef1}(t)}{C_N} \cdot \frac{\rho_1(t)}{\rho_s} \cdot \frac{\partial C_{p1}(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_{c1}} \quad (4.17)$$

Condição inicial:

$$r_{c1}(0) = R \quad (4.18)$$

Etapa de extração:

$$\frac{\partial r_c(z, t)}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{C_N} \cdot \frac{\rho}{\rho_s} \cdot \frac{\partial C_p(z, r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_c} \quad (4.19)$$

Condição inicial:

$$r_c(z,0) = r_{c1}(t = \text{tempo de pressurização}) \quad (\forall z). \quad (4.20)$$

O modelo 2 utiliza uma equação diferencial para a difusão no interior dos poros que é aplicada a todo o domínio da partícula (diferente do modelo 1 onde a difusão acontece na região externa ao núcleo) e uma equação para a transferência de massa do sólido para o fluido baseada na concentração do sólido e no afastamento da saturação apresentado na fase fluida. Também considerou-se um gradiente radial de concentrações no sólido, ao invés de se considerar um valor de concentração médio, como é comum em trabalhos na literatura. As equações para a fase sólida para o modelo 2 são:

Etapa de pressurização:

$$\frac{\partial C_{p1}(r,t)}{\partial t} = \frac{D_{ef1}(t)}{\varepsilon_p} \left( \frac{\partial^2 C_{p1}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{p1}(r,t)}{\partial r} \right) - \frac{C_{p1}(r,t)}{\rho_1(t)} \frac{d\rho_1(t)}{dt} - \frac{\rho_s}{\varepsilon_p \rho_1(t)} \frac{\partial q_1(r,t)}{\partial t} \quad (4.21)$$

$$\frac{\partial q_1(r,t)}{\partial t} = -K \rho_1(t) q_1(r,t) (C_{sat1}(t) - C_{p1}(r,t)) \quad (4.22)$$

Condições iniciais:

$$C_{p1}(r,0) = 0 \quad (\forall r) \quad (4.23)$$

$$q_1(r,0) = C_N \quad (\forall r) \quad (4.24)$$

Condições de contorno:

$$r = 0; \quad \frac{\partial C_p(r,t)}{\partial r} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad (4.25)$$

$$r = R; \quad D_{ef1}(t) \frac{\partial C_p(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_{f1}(t) \left( C(t) - C_p(r,t) \Big|_{r=R} \right) \quad (\forall t). \quad (4.26)$$

Etapa de extração:

$$\frac{\partial C_p(z,r,t)}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{\varepsilon_p} \left( \frac{\partial^2 C_p(z,r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p(z,r,t)}{\partial r} \right) - \frac{\rho_s}{\varepsilon_p \rho} \frac{\partial q(z,r,t)}{\partial t} \quad (4.27)$$

$$\frac{\partial q(z,r,t)}{\partial t} = -K \rho \quad q(z,r,t) \left( C_{sat} - C_p(z,r,t) \right) \quad (4.28)$$

Condições iniciais:

$$C_p(z,r,0) = C_{p1}(r, t = \text{tempo de pressurização}) \quad (\forall z); \quad (4.29)$$

$$q(z,r,0) = q_1(r, t = \text{tempo de pressurização}) \quad (\forall z). \quad (4.30)$$

Condições de contorno:

$$r = 0; \quad \frac{\partial C_p(z,r,t)}{\partial r} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad (4.31)$$

$$r = R; \quad D_{ef} \frac{\partial C_p(z,r,t)}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_f \left( C(z,t) - C_p(z,r,t) \Big|_{r=R} \right) \quad (\forall t). \quad (4.32)$$

A diferença fundamental de concepção entre os dois modelos é de que no caso do modelo 1 considera-se que a extração é rápida, ou seja, à medida que o fluido vai penetrando no interior dos poros da partícula ele é rapidamente saturado. Já no modelo 2 verifica-se que a extração ocorre durante o tempo todo na partícula inteira, ou seja, o solvente consegue chegar no centro da partícula sem saturar, indicando que a extração é mais lenta.

Para o coeficiente cinético de transferência de massa ( $K$ ), utilizado no Modelo 2, propõe-se uma equação do tipo Arrhenius:

$$K = Ae^{-B/RT} \quad (4.33)$$

onde:

$K$  = constante cinética de extração ( $\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ );

$A$  = fator de frequência ( $\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ );

$B$  = energia de ativação ( $\text{J/mol}$ );

$R$  = constante universal dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ );

$T$  = temperatura absoluta (K).

Os valores utilizados para o fator de frequência e para a energia de ativação foram, respectivamente,  $1 \times 10^{13}$  e  $1 \times 10^5$ , baseados na indicação de FOGLER (1992) para reações químicas de primeira ordem em fase gasosa.

Com relação ao período de pressurização, algo digno de nota sobre o coeficiente cinético de transferência de massa ( $K$ ) é que, devido às características do equipamento utilizado, a pressurização ocorre de forma aproximadamente isotérmica, e, por esta razão, o valor deste coeficiente foi considerado constante na equação 4.22.

## 4.2 Resolução dos Modelos

Para que os modelos pudessem ser resolvidos foi necessário determinar experimentalmente, para cada corrida, a evolução da pressão com o tempo na etapa de pressurização do extrator. Estes dados foram ajustados por uma expressão algébrica que possui a forma geral:

$$P = a \cdot \log(t + b) - c \quad (4.34)$$

onde:

$P$  = pressão no extrator (bar);

$t$  = tempo(s);

$a, b, c$  = constantes para cada experimento.

Os valores das constantes  $a$ ,  $b$  e  $c$  estão listados na Tabela 4.1:

**Tabela 4.1 – Valores das constantes para a equação (4.34)**

Corrida	a	b	c
1	31,910	6,214	57,293
2	36,012	8,057	74,142
3	49,793	13,956	130,251
4	53,438	20,970	161,614
5	39,127	10,535	91,132
6	39,946	12,485	99,843
7	38,787	11,315	93,101
8	39,091	11,121	93,162
9	48,707	13,255	124,876

Desta forma foi possível obter, utilizando as equações apresentadas no item 3.3.7, as concentrações de saturação em função do tempo, para a etapa de pressurização do extrator, ou seja  $C_{sat1}(t)$ . Assim como a concentração de saturação varia com o tempo nesta etapa, também a viscosidade aumenta progressivamente. Isto faz com que os valores da difusividade efetiva e do coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula sejam também funções do tempo na etapa de pressurização do extrator.

O cálculo da derivada da massa específica do CO<sub>2</sub> em relação ao tempo, no período de pressurização, foi executado a partir de duas avaliações consecutivas da massa específica, num intervalo de tempo infinitesimal, de acordo com a definição formal de derivada:

$$\frac{d\rho_1(t)}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\rho_1(t + \Delta t) - \rho_1(t)}{\Delta t} \quad (4.35)$$

onde:

$t =$  tempo (s);

$\Delta t =$  incremento de tempo (s);

$\rho_1(t) =$  massa específica do CO<sub>2</sub> na etapa de pressurização do extrator.

Os modelos matemáticos foram resolvidos pelo método das linhas, utilizando diferenças finitas centrais para avaliar as derivadas espaciais e a integração no tempo foi feita com o método de Euler. O programa para resolver este sistema de equações diferenciais foi implementado em linguagem de programação FORTRAN. O item 4.2.1, logo a seguir, apresenta o desenvolvimento da discretização apenas para a etapa de extração do modelo 1. Para as outras equações diferenciais, o procedimento é análogo.

#### 4.2.1 Discretização Utilizando Diferenças Finitas Centrais

Para a equação diferencial da fase fluida, na etapa de extração, as aproximações das derivadas primeira e segunda da concentração de óleo (C) em relação à coordenada axial (z) são dadas pelas expressões:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{C(j+1) - C(j-1)}{2\Delta z} \quad (4.36)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{C(j+1) - 2C(j) + C(j-1)}{(\Delta z)^2} \quad (4.37)$$

onde:

$$j = 1, 2, \dots, Nz + 1$$

$Nz$  = número de divisões no comprimento do extrator

$$\Delta z = \frac{L}{Nz} \quad (4.38)$$

Desta forma, obtém-se um conjunto de equações diferenciais ordinárias da forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = B_1 C(j+1) + B_2 C(j) + B_3 C(j-1) + B_4 C_p(j, k = Nr + 1) \quad (4.39)$$

onde:

$$B_1 = D_L \left( \frac{Nz}{L} \right)^2 - \frac{v}{2} \cdot \frac{Nz}{L} \quad (4.40)$$

$$B_2 = -2D_L \left( \frac{Nz}{L} \right)^2 - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{3k_f}{R} \quad (4.41)$$

$$B_3 = D_L \left( \frac{Nz}{L} \right)^2 + \frac{v}{2} \cdot \frac{Nz}{L} \quad (4.42)$$

As condições de contorno discretizadas para a equação diferencial da fase fluida conduzem a:

Para o ponto  $j = 1$  ( $z = 0$ )

$$C(j-1) = C(j+1) - \frac{2vL}{D_L Nz} C(j) \quad (4.43)$$

Para o ponto  $j = Nz+1$  ( $z = L$ )

$$C(j+1) = C(j-1) \quad (4.44)$$

De maneira análoga, as aproximações das derivadas primeira e segunda da concentração de óleo na fase porosa ( $C_p$ ) em relação à coordenada radial na partícula são dadas pelas expressões:

$$\frac{\partial C_p(j,k)}{\partial r} = \frac{C_p(j,k+1) - C_p(j,k-1)}{2\Delta r} \quad (4.45)$$

$$\frac{\partial^2 C_p(j,k)}{\partial r^2} = \frac{C_p(j,k+1) - 2C_p(j,k) + C_p(j,k-1)}{(\Delta r)^2} \quad (4.46)$$

onde:

$$j = 1, 2, \dots, Nz + 1$$

$$k = 1, 2, \dots, Nr + 1$$

$Nz$  = número de divisões no comprimento do extrator;

$Nr$  = número de divisões radiais na parte porosa da partícula (externa ao núcleo).

$$\Delta r = \frac{R - rc}{Nr} \quad (4.47)$$



A discretização da equação diferencial na fase sólida para o modelo 1 leva a um conjunto de equações diferenciais ordinárias dado por:

$$\frac{\partial C_p(j, k)}{\partial t} = A_1 C_p(j, k+1) + A_2 C_p(j, k) + A_3 C_p(j, k-1) \quad (4.48)$$

onde:

$$A_1 = \frac{D_{ef}}{\varepsilon_p} \left( \frac{Nr}{R-r_c} \right)^2 \left[ \frac{k(R-r_c) + Nr \cdot r_c}{(k-1)(R-r_c) + Nr \cdot r_c} \right] \quad (4.49)$$

$$A_2 = -2 \frac{D_{ef}}{\varepsilon_p} \left( \frac{Nr}{R-r_c} \right)^2 \quad (4.50)$$

$$A_3 = \frac{D_{ef}}{\varepsilon_p} \left( \frac{Nr}{R-r_c} \right)^2 \left[ \frac{(k-2)(R-r_c) + Nr \cdot r_c}{(k-1)(R-r_c) + Nr \cdot r_c} \right] \quad (4.51)$$

As condições de contorno discretizadas para a equação diferencial da fase sólida para o modelo 1 resultam:

Para os pontos (j, k = 1) (r = r<sub>c</sub>)

$$C_p(j, k) = C_{sat} \quad se \quad r_c \neq 0 \quad (4.52)$$

$$C_p(j, k-1) = C_p(j, k+1) \quad se \quad r_c = 0 \quad (4.53)$$

Para os pontos (j, k = Nr + 1) (r = R)

$$C_p(j, k+1) = \frac{2(R-r_c(j))}{Nr} \cdot \frac{k_f}{D_{ef}} [C(j) - C_p(j, k)] + C_p(j, k-1) \quad (4.54)$$

Para a equação diferencial do raio do núcleo (modelo 1), obtém-se:

$$\frac{\partial r_c}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{C_N} \cdot \frac{\rho}{\rho_s} \cdot \frac{Nr}{R-r_c(j)} [C_p(j, k=2) - C_{sat}] \quad (4.55)$$

### 4.2.2 Método de Euler

O conjunto de equações diferenciais obtido após a discretização, respeitando as condições de contorno, foi resolvido pelo método de Euler. Neste método, tem-se:

$$y'(t) = f(t, y) \quad (4.56)$$

$$y(t_{i+1}) = y(t_i) + h \cdot f(t_i, y(t_i)) \quad (4.57)$$

onde:

$$h = \frac{t_N - t_0}{N}; \quad h = \text{passo de tempo} \quad (4.58)$$

$$t_i = t_0 + i \cdot h \quad i = 0, 1, 2, \dots, N \quad (4.59)$$

sendo  $N$  o número de divisões de tempo.

### 4.3 Conclusão

Neste capítulo foram apresentados os dois modelos matemáticos propostos para a extração de óleo essencial de *ho-sho* utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico. Os modelos diferem entre si na abordagem dada aos fenômenos de transferência de massa intrapartícula. Também, como contribuição importante deste trabalho, a etapa de pressurização foi contemplada no modelamento matemático, não sendo de conhecimento do autor, através do levantamento bibliográfico efetuado, trabalhos que tenham abordado esta etapa do processo quando da proposição de modelos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nos experimentos de extração e da aplicação dos modelos matemáticos ao processo, bem como resultados obtidos nas análises e procedimentos de cálculo descritos no capítulo 3.

### 5.2 Análise Cromatográfica do Óleo Essencial

A análise do óleo essencial de ho-sho, realizada por cromatografia gasosa, levou à identificação dos compostos principais do óleo, conforme pode-se observar na Figura 5.1, que mostra o cromatograma de uma das amostras trabalhadas, juntamente com a Tabela 5.1:

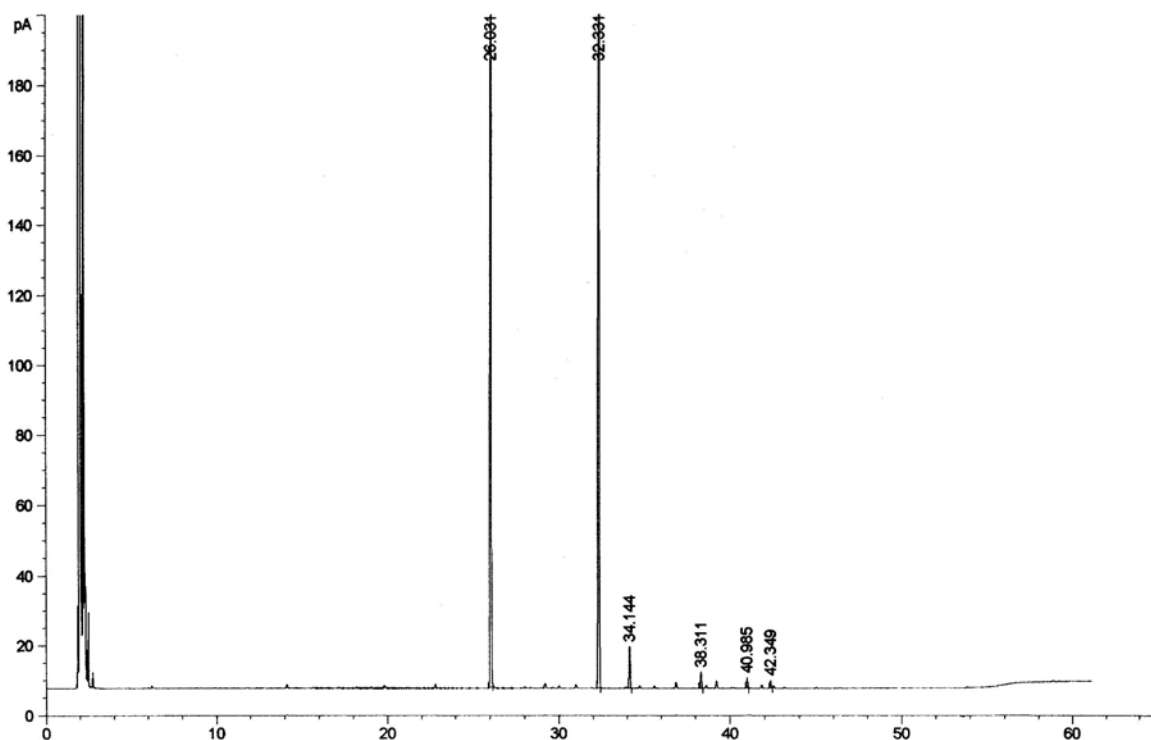


Figura 5.1 – Cromatograma Típico de Amostra de Óleo Essencial de Ho-Sho

**Tabela 5.1 – Identificação dos componentes do óleo essencial de ho-sho**

<b>Nº Pico</b>	<b>Tempo Retenção (min)</b>	<b>% Área</b>	<b>Identificação</b>
1	26,0	35,01448	3-octanol (padrão)
2	32,3	61,08791	Linalol
3	34,1	2,20627	Trans- $\beta$ -cariofileno
4	38,3	0,85435	Germacreno-D
5	40,9	0,50976	Biciclogermacreno
6	42,3	0,32723	Germacreno-B

### **5.3 Caracterização das Partículas**

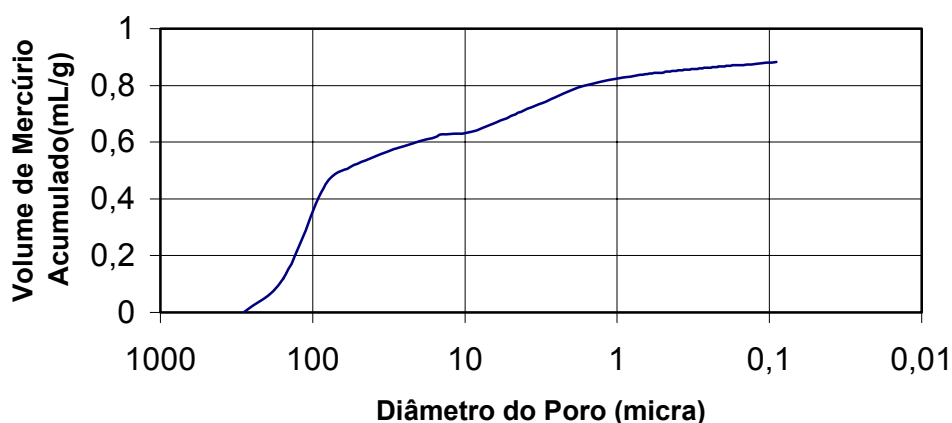
#### **5.3.1 Massa Específica das Partículas Porosas**

Conforme descrito na seção 3.2.5.1, utilizaram-se os resultados de uma porosimetria com mercúrio (apresentados no Anexo a este trabalho e, de forma gráfica, na Figura 5.2) para determinar a massa específica das partículas porosas. O valor obtido foi  $0,5445 \text{ g/cm}^3$ , enquanto que para a massa específica do esqueleto da partícula obteve-se o valor de  $1,0488 \text{ g/cm}^3$ .

Paralelamente à porosimetria de mercúrio, foi medida a massa específica do esqueleto utilizando-se a técnica de picnometria com gás hélio, obtendo-se o valor de  $1,314 \text{ g/cm}^3$ . Confrontando-se os resultados para a massa específica do esqueleto, nota-se que o valor menor, obtido pela porosimetria com mercúrio, deve-se, provavelmente, ao fato de que o mercúrio não conseguiu penetrar no interior dos microporos da estrutura do esqueleto. Portanto, optou-se pelo resultado obtido pela picnometria com hélio.

#### **5.3.2 Porosidade das Partículas**

Com os valores de densidade aparente da partícula e da densidade do esqueleto, determinou-se a porosidade da partícula pela equação (3.4), obtendo-se o valor de 0,58.



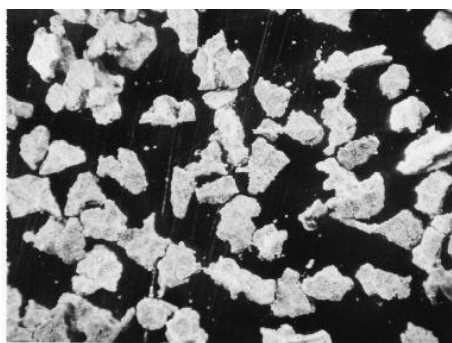
**Figura 5.2 – Volume de mercúrio acumulado na intrusão versus diâmetro dos poros**

### 5.3.3 Tortuosidade das Partículas

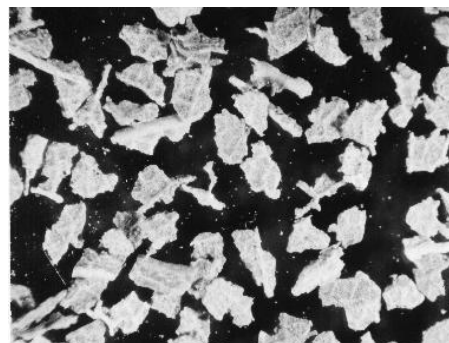
A tortuosidade ( $\tau$ ) das partículas foi determinada a partir de dados da porosimetria de mercúrio, conforme descrito na seção 3.2.5.5. O valor obtido para a tortuosidade foi 6,71.

### 5.3.4 Diâmetro Médio das Partículas

A caracterização das partículas com relação ao tamanho médio foi feita através da média aritmética das peneiras da série Tyler utilizadas para separar cada fração. Desta maneira, as partículas classificadas como 14/20 apresentaram diâmetro médio 1,0 mm, a fração 28/35 possuía diâmetro médio 0,5 mm e, finalmente, a fração 35/42 apresentou diâmetro médio 0,37 mm. Estas três frações foram observadas num microscópio óptico, como mostra a Figura 5.3. Através destas fotografias, pode-se verificar que as partículas não são esféricas. A foto (d) permite medir, com escala apropriada, a espessura da partícula, pois mostra uma partícula de perfil.



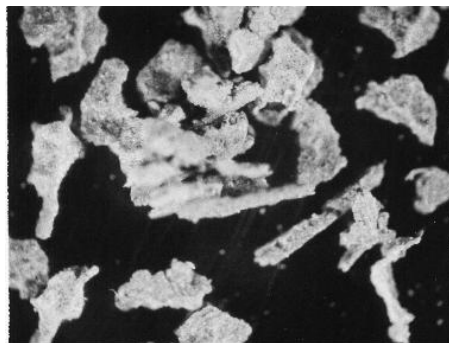
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 5.3 – Fotografias das partículas de folhas de ho-sho.**

**Foto (a):** partículas de 35 a 42 mesh, aumento de 20 vezes

**Foto (b):** partículas de 28 a 35 mesh, aumento de 14 vezes

**Foto (c):** partículas de 14 a 20 mesh, aumento de 6 vezes

**Foto (d):** partículas de 35 a 42 mesh, aumento de 30 vezes

## 5.4 Parâmetros Calculados

### 5.4.1 Massa Específica do CO<sub>2</sub>

Os valores de massa específica do CO<sub>2</sub> foram obtidos utilizando-se a equação de estado de Peng-Robinson, de acordo com a seção 3.3.4. A Tabela 5.2 apresenta os valores obtidos para as condições de cada uma das nove corridas experimentais:

**Tabela 5.2 – Massa específica do CO<sub>2</sub> nos diferentes experimentos**

<b>Corrida</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Massa Específica (kg/m<sup>3</sup>)</b>
1	80	40	308,8
2	90	50	306,4
3	100	60	305,8
4	80	50	261,9
5	90	60	261,1
6	100	40	580,6
7	80	60	209,1
8	90	40	482,1
9	100	50	397,2

#### **5.4.2 Porosidade do Leito de Partículas e Velocidade Intersticial do CO<sub>2</sub>**

A Tabela 5.3 apresenta, para cada experimento, os valores da porosidade do leito, calculado conforme descrito no item 3.2.5.3 e também a velocidade intersticial do CO<sub>2</sub>, de acordo com o item 3.3 2:

**Tabela 5.3 – Porosidade do leito e velocidade intersticial do CO<sub>2</sub> em cada experimento**

<b>Corrida</b>	<b>Massa de Sólidos (g)</b>	<b>Vazão de CO<sub>2</sub> (mL/min)</b>	<b>Porosidade do Leito</b>	<b>Vel. Intersticial x 10<sup>4</sup> (m/s)</b>
1	2,8490	1,0	0,305	5,794
2	2,4534	1,0	0,402	4,404
3	2,0285	1,0	0,506	3,501
4	1,9867	2,5	0,516	8,580
5	2,7185	2,5	0,337	13,119
6	2,3754	2,5	0,421	10,512
7	2,5364	4,0	0,382	18,549
8	2,0312	4,0	0,505	14,024
9	2,8880	4,0	0,296	23,921

#### **5.4.3 Viscosidade do CO<sub>2</sub>**

Os valores para a viscosidade do CO<sub>2</sub>, calculados de acordo com o apresentado na seção 3.3.5, aparecem na Tabela 5.4, para cada corrida experimental:

**Tabela 5.4 – Viscosidade do CO<sub>2</sub> nos diferentes experimentos**

Corrida	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Viscosidade x 10 <sup>6</sup> (Pa . s)
1	80	40	23,985
2	90	50	24,368
3	100	60	24,832
4	80	50	22,463
5	90	60	22,932
6	100	40	42,867
7	80	60	21,045
8	90	40	34,421
9	100	50	29,148

#### 5.4.4 Volume Molar do Óleo Essencial

O volume molar do óleo essencial de ho-sho foi calculado considerando-se o óleo como linalol puro (o teor médio de linalol no óleo nas nove corridas foi de 83,54%), utilizando-se o método de Le Bas (REID et al., 1987). O valor obtido foi de 222 cm<sup>3</sup>/mol.

#### 5.4.5 Coeficiente Binário de Difusão (D<sub>AB</sub>)

O coeficiente binário de difusão entre o óleo essencial e o CO<sub>2</sub> foi estimado pela correlação de Wilke-Chang, obtendo-se os valores registrados na Tabela 5.5:

**Tabela 5.5 – Difusividade do óleo essencial no CO<sub>2</sub> nos diferentes experimentos**

Corrida	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	D <sub>AB</sub> x 10 <sup>8</sup> (m <sup>2</sup> /s)
1	80	40	2,505
2	90	50	2,544
3	100	60	2,574
4	80	50	2,760
5	90	60	2,787
6	100	40	1,401
7	80	60	3,037
8	90	40	1,745
9	100	50	2,127



#### 5.4.6 Concentrações de Saturação

A determinação das concentrações de saturação do óleo no CO<sub>2</sub> para as condições de pressão e temperatura de cada corrida foi feita de acordo com a seção 3.3.7. A Tabela 5.6 apresenta os valores obtidos:

**Tabela 5.6 – Concentração de saturação do óleo essencial no CO<sub>2</sub>**

Corrida	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Concentração (kg óleo/ kgCO <sub>2</sub> )
1	80	40	0,0217407
2	90	50	0,0290023
3	100	60	0,0113395
4	80	50	0,0261112
5	90	60	0,0075528
6	100	40	0,0305104
7	80	60	0,0060127
8	90	40	0,0259615
9	100	50	0,0341677

#### 5.4.7 Estimativa do Coeficiente de Dispersão Axial (D<sub>L</sub>)

Utilizando-se a correlação de TAN e LIOU (1989) (Equação 3.24) para o cálculo do coeficiente de dispersão axial obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 5.7:

**Tabela 5.7 – Coeficientes de dispersão axial nos diferentes experimentos**

Corrida	D <sub>L</sub> x 10 <sup>7</sup> (m <sup>2</sup> /s)
1	2,837
2	2,932
3	4,182
4	8,086
5	5,422
6	8,806
7	9,476
8	14,231
9	8,739

#### 5.4.8 Estimativa do Coeficiente de Transferência de Massa ( $k_f$ ), da Difusividade Efetiva ( $D_{ef}$ ) e do Coeficiente Cinético (K)

Os resultados obtidos para os parâmetros cinéticos aparecem listados na Tabela 5.8. Para a estimativa do coeficiente de transferência de massa foi utilizada a equação (3.26). A difusividade efetiva foi calculada pela equação (3.25) e o coeficiente cinético (K) foi estimado pela equação (4.33).

**Tabela 5.8 – Coeficientes de difusão efetivos, coeficientes de transferência de massa no filme externo à partícula e coeficiente cinético (modelo 2) nos diferentes experimentos**

Corrida	$k_f \times 10^4$ (m/s)	$D_{ef} \times 10^{10}$ (m <sup>2</sup> /s)	K (m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
1	3,351	3,258	$2,047 \times 10^{-4}$
2	2,525	3,309	$6,728 \times 10^{-4}$
3	1,513	3,348	$2,058 \times 10^{-3}$
4	2,316	3,590	$6,728 \times 10^{-4}$
5	4,895	3,625	$2,058 \times 10^{-3}$
6	2,302	1,823	$2,047 \times 10^{-4}$
7	4,991	3,950	$2,058 \times 10^{-3}$
8	2,182	2,270	$2,047 \times 10^{-4}$
9	5,406	2,767	$6,728 \times 10^{-4}$

#### 5.5 Resultados das Simulações

Nas simulações efetuadas, os valores do coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula ( $k_f$ ), da difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) e, no caso do modelo 2, do coeficiente cinético (K), apresentados na Tabela 5.8, foram modificados por multiplicadores denominados, respectivamente, por  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . A otimização destes fatores foi executada por um procedimento de tentativa e erro, sem o uso de um algoritmo específico de otimização, e considerou a minimização da função objetivo  $F$  definida pelo somatório dos desvios quadráticos entre os resultados calculados e os experimentais:

$$F = \sum_i^n (M_{calc,i} - M_{exp,i})^2 \quad (5.1)$$

onde:

- $n =$  número de pontos experimentais para cada corrida;
- $M_{calc,i} =$  massa de óleo extraído acumulado até o tempo correspondente ao ponto  $i$ , obtida na simulação;
- $M_{exp,i} =$  massa de óleo extraído acumulado até o tempo correspondente ao ponto  $i$ , experimental

Verificou-se, através de um estudo de sensibilidade paramétrica, que o valor de  $\alpha$  (fator multiplicador para o coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula) não influenciou de forma significativa os resultados e, portanto, seu valor foi considerado unitário em todas as simulações. Isto sugere que o processo de extração supercrítica é controlado pela transferência de massa intrapartícula.

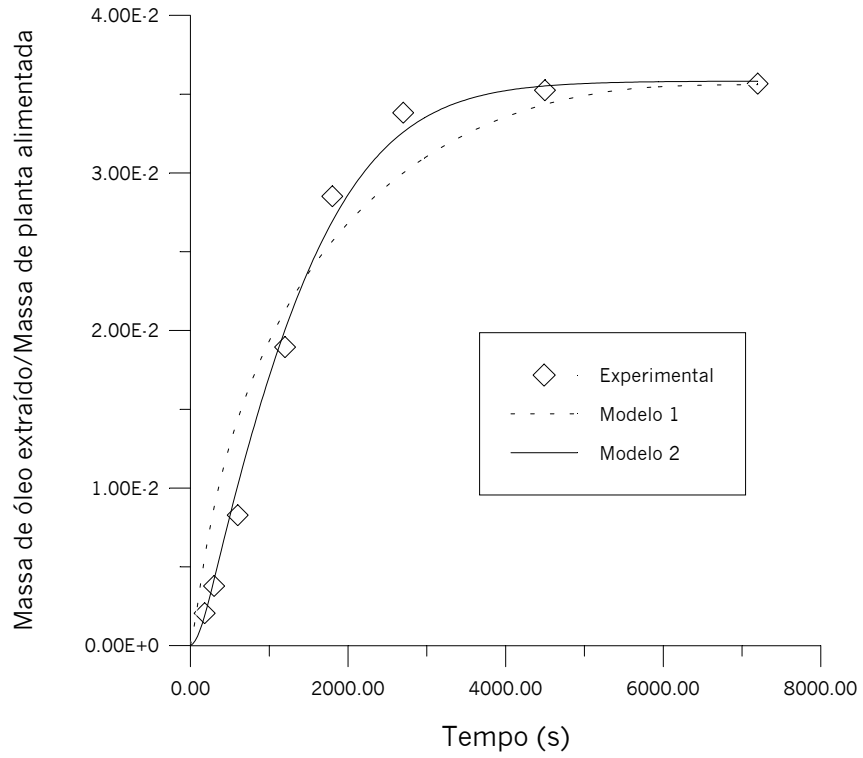
Os resultados obtidos na otimização para os fatores  $\beta$  e  $\gamma$  são apresentados na Tabela 5.9:

**Tabela 5.9 –Valores obtidos para os fatores  $\beta$  e  $\gamma$  nos diferentes experimentos**

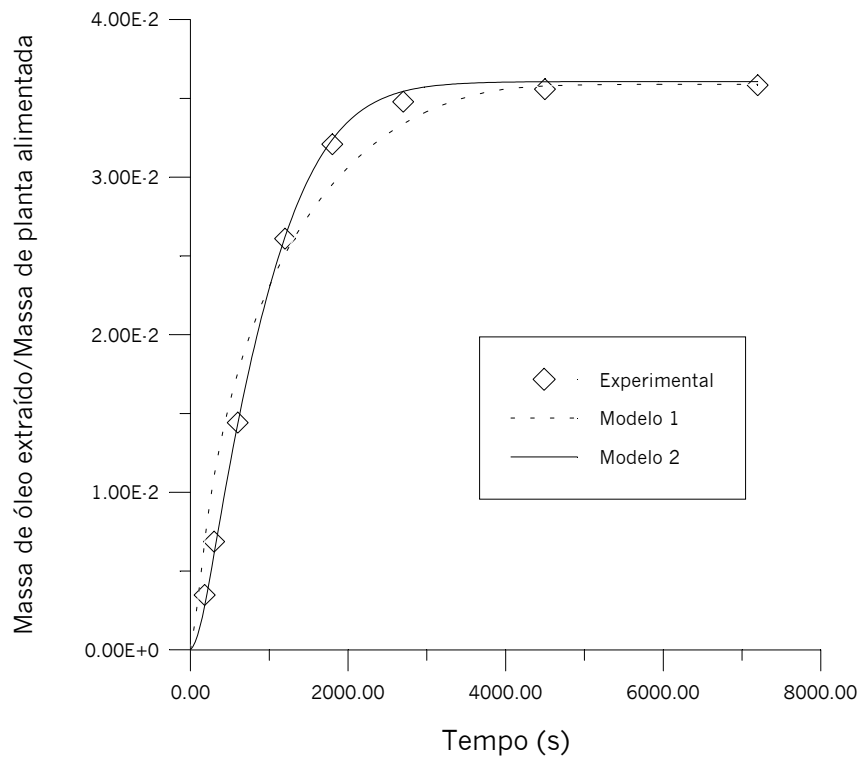
Corrida	Modelo 1 $\beta$	Modelo 2	
		$\beta$	$\gamma$
1	0,0126	0,064	1
2	0,0258	0,100	0,37
3	0,2340	0,230	65
4	0,1290	0,120	10
5	0,1110	0,170	10
6	0,0392	0,029	30
7	0,2460	0,400	15
8	0,0937	0,072	70
9	0,0820	0,064	55

Nas Figuras 5.4 a 5.6 são mostrados os resultados obtidos pela simulação para a evolução da massa acumulada de óleo extraído em função do tempo de extração para as corridas experimentais 1, 2 e 8. Verifica-se que o comportamento dos dois modelos é distinto nas corridas 1 e 2, enquanto que é praticamente idêntico na corrida 8. Com o objetivo de ressaltar as etapas iniciais de extração, onde verificam-se os maiores

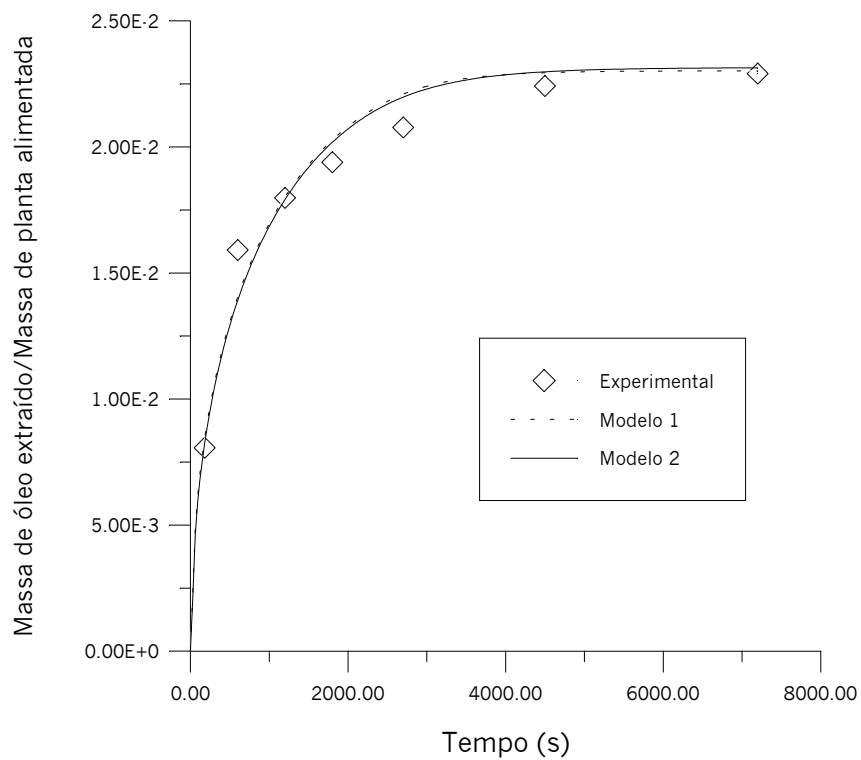
gradientes, são apresentados nas Figuras 5.7 a 5.15 as curvas até o tempo de extração de 3000 s para todas as corridas.



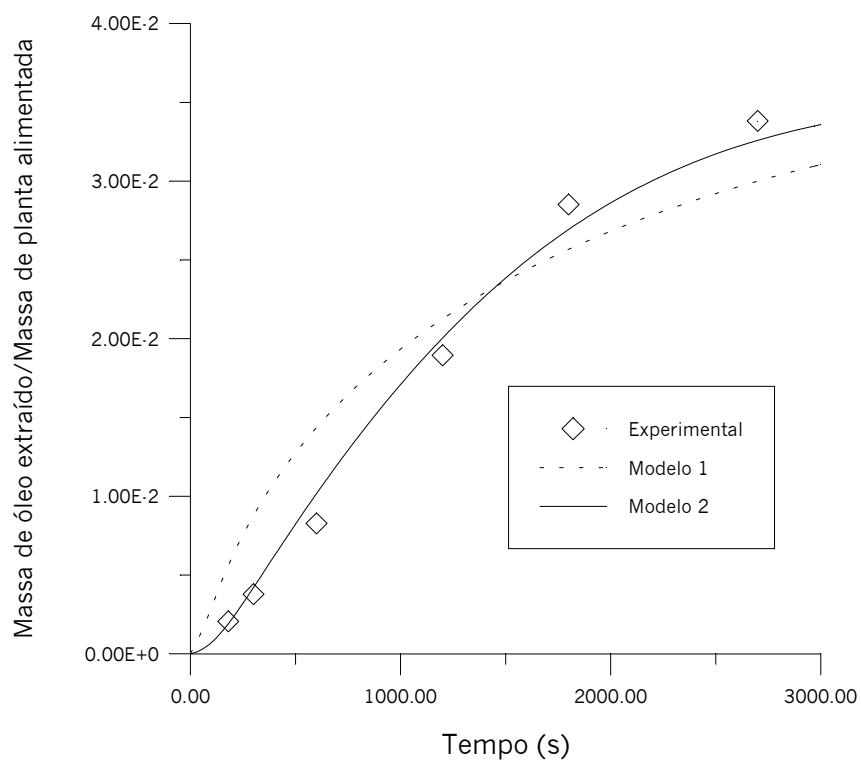
**Figura 5.4 – Curvas de extração para a Corrida 1**



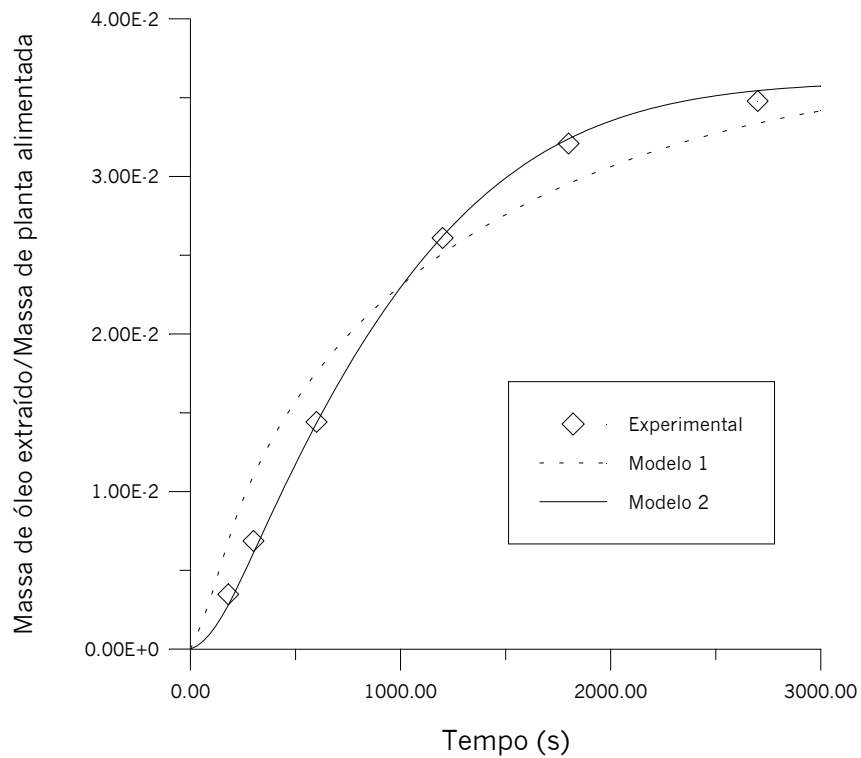
**Figura 5.5 – Curvas de extração para a Corrida 2**



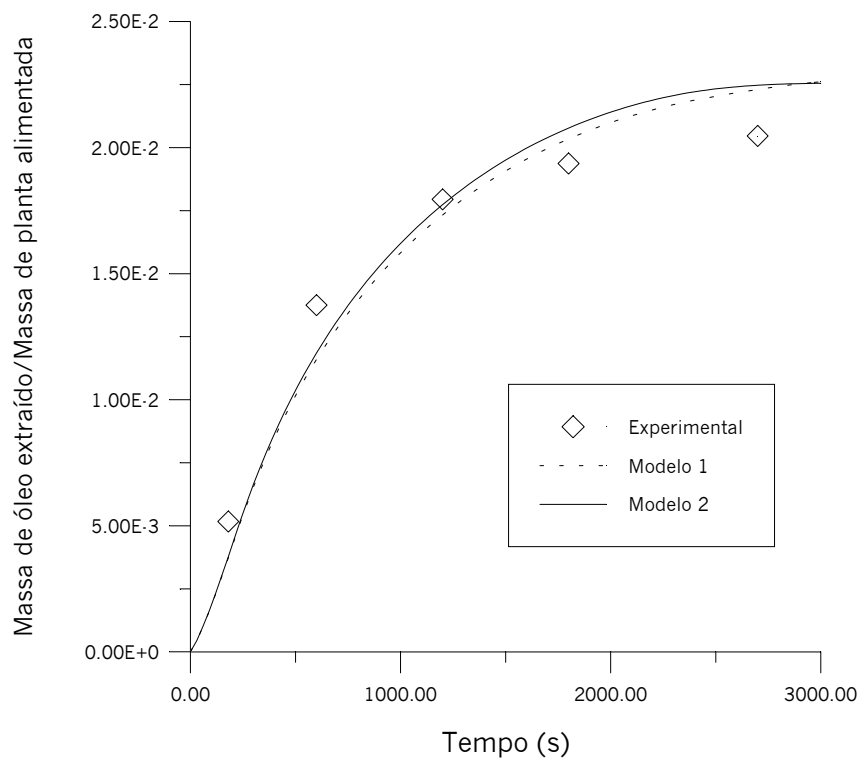
**Figura 5.6 – Curvas de extração para a Corrida 8**



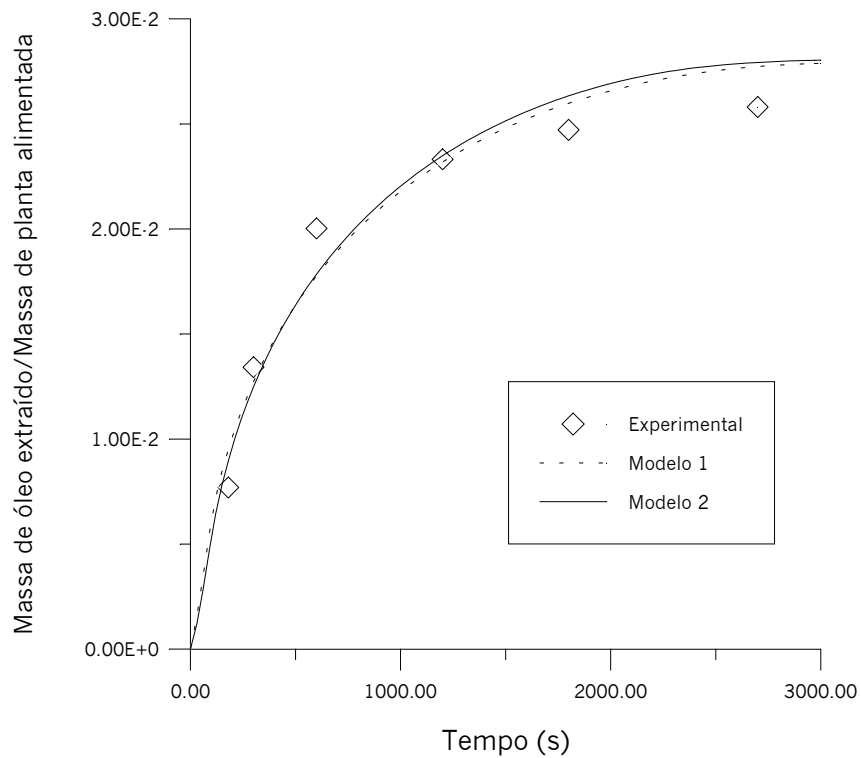
**Figura 5.7 – Curvas parciais de extração para a Corrida 1**



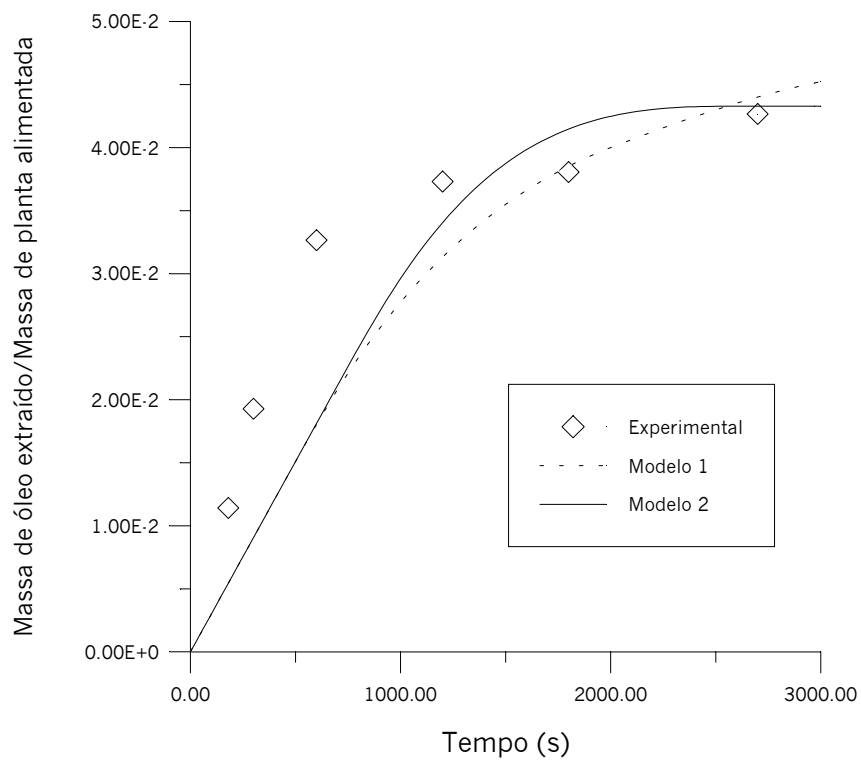
**Figura 5.8 – Curvas parciais de extração para a Corrida 2**



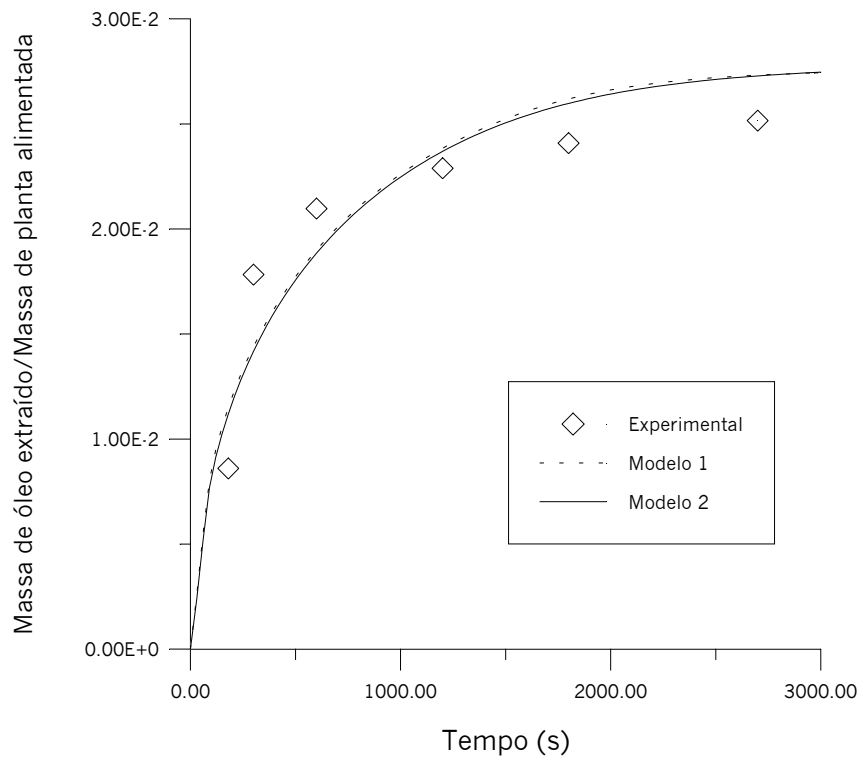
**Figura 5.9 – Curvas parciais de extração para a Corrida 3**



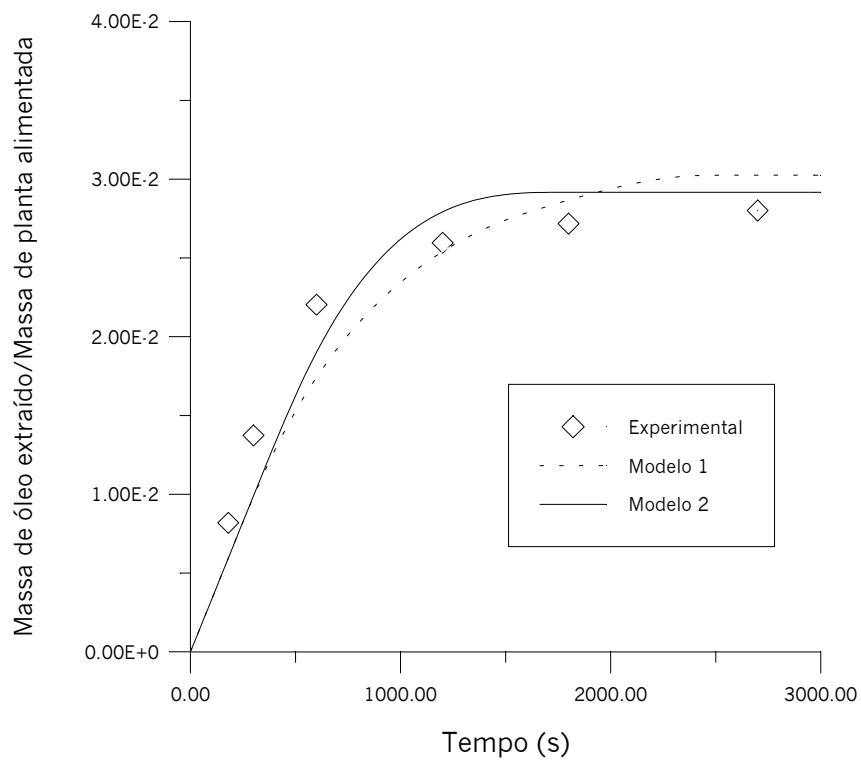
**Figura 5.10 – Curvas parciais de extração para a Corrida 4**



**Figura 5.11 – Curvas parciais de extração para a Corrida 5**

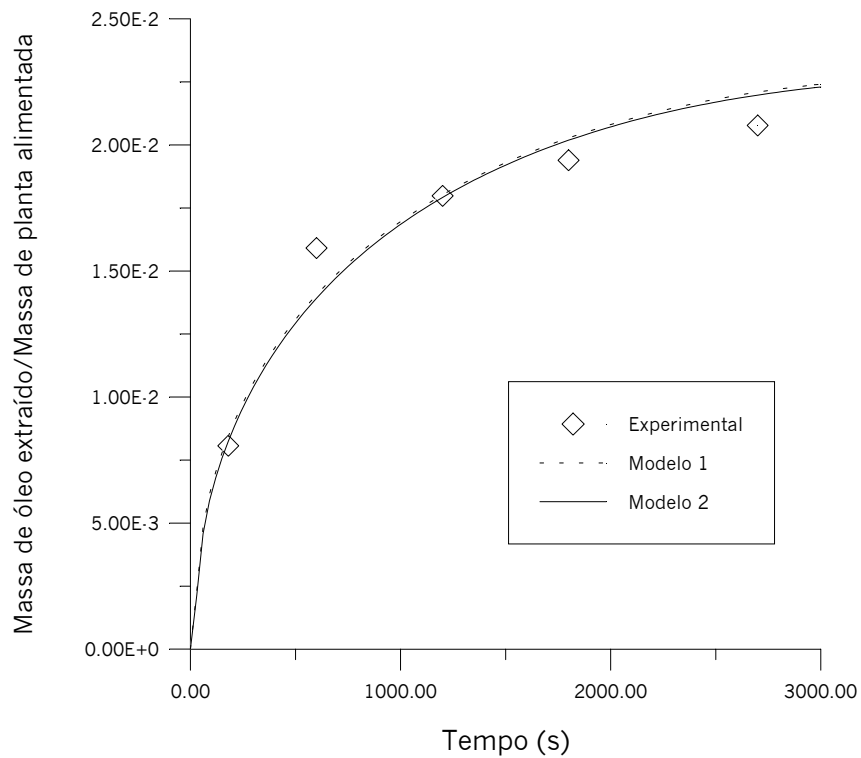


**Figura 5.12 – Curvas parciais de extração para a Corrida 6**

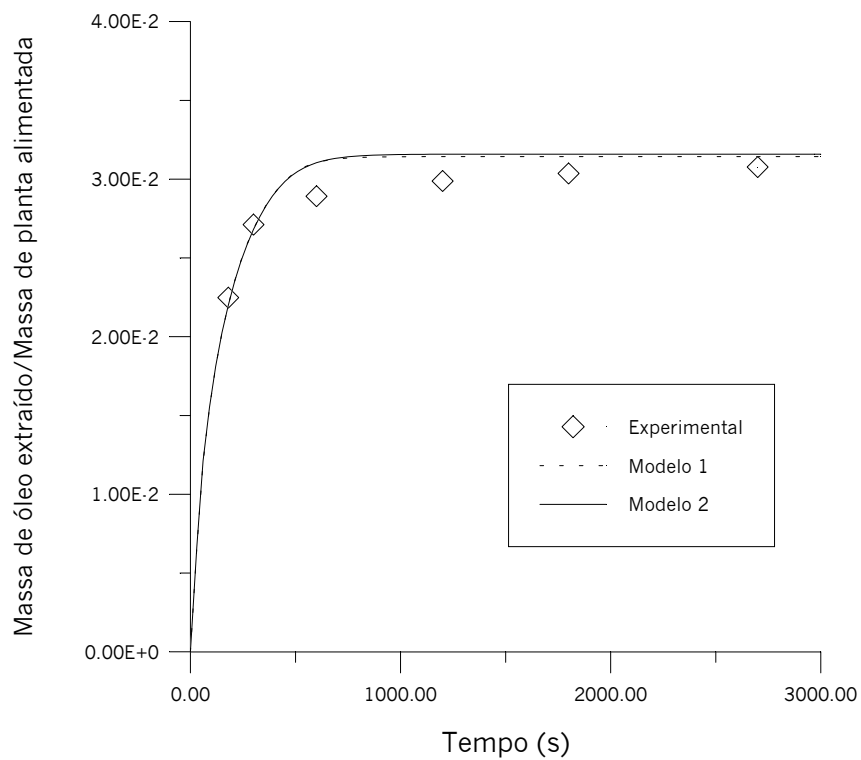


**Figura 5.13 – Curvas parciais de extração para a Corrida 7**



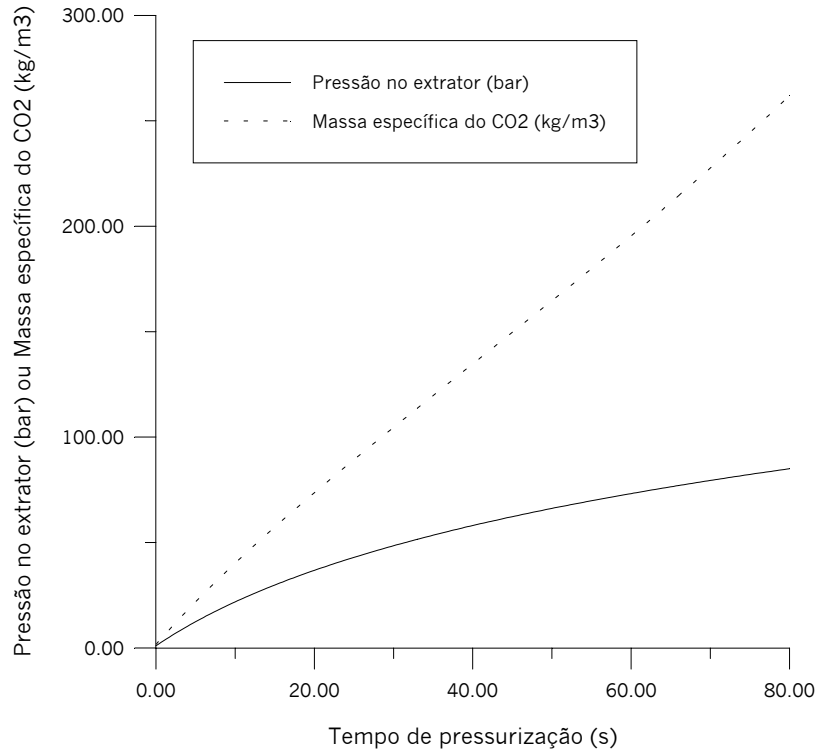


**Figura 5.14 – Curvas parciais de extração para a Corrida 8**



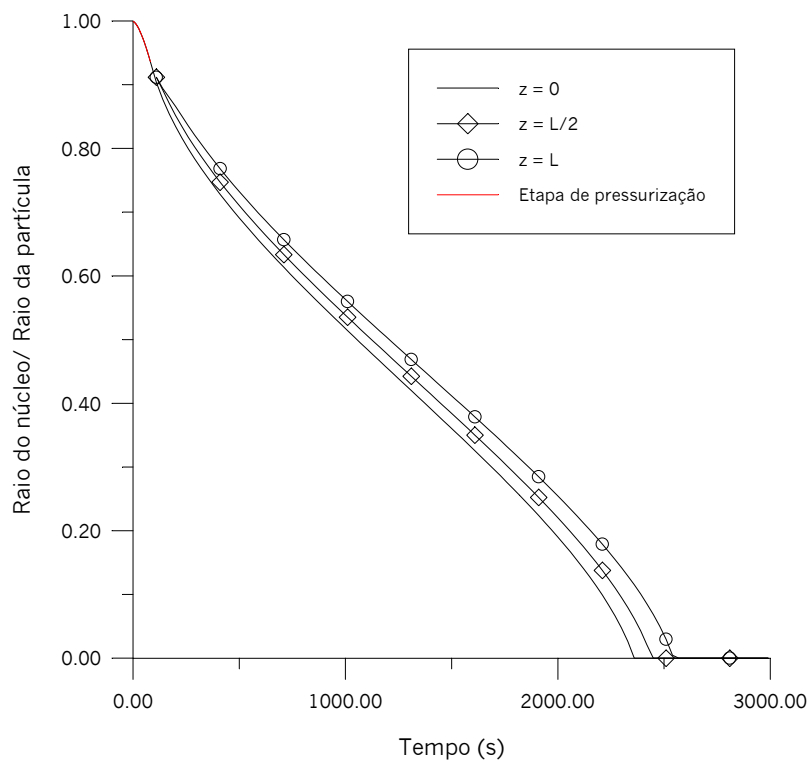
**Figura 5.15 – Curvas parciais de extração para a Corrida 9**

A evolução da pressão, bem como da massa específica do CO<sub>2</sub>, na célula de extração, para um dos experimentos (o de número 4) pode ser observada pela Figura 5.16:



**Figura 5.16 - Pressão e massa específica do CO<sub>2</sub> na etapa de pressurização do extrator (corrida 4)**

A Figura 5.17 mostra a variação do raio do núcleo retrátil, no decorrer da extração, em três diferentes posições axiais da coluna. Observa-se que o esgotamento das partículas inicia na entrada da coluna, onde elas estão em contato com o CO<sub>2</sub> puro, e vai se propagando em direção à saída. Nesta Figura, a linha vermelha registra a variação do tamanho do núcleo durante o período de pressurização.

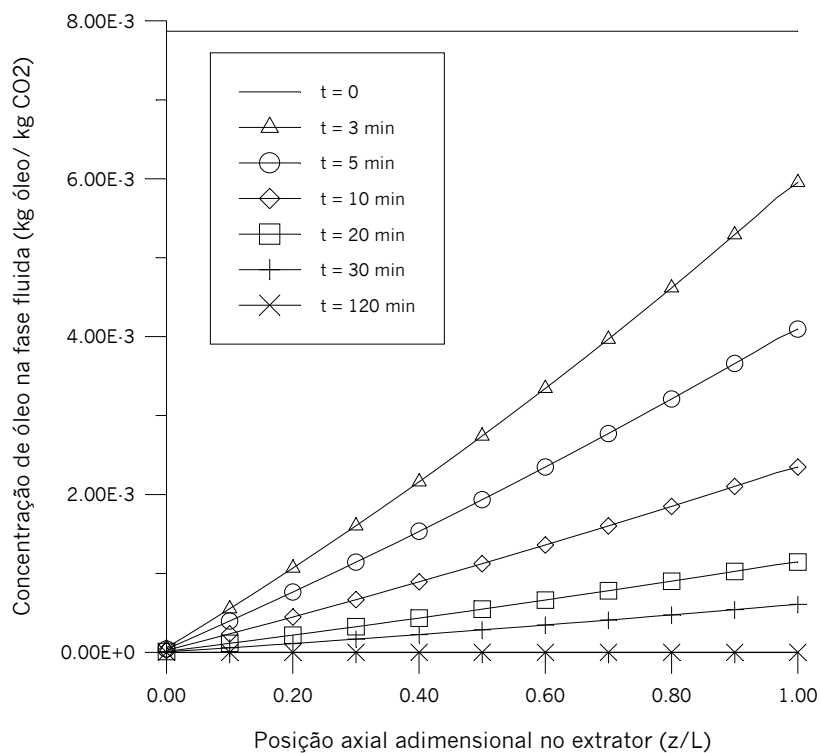


**Figura 5.17 - Raio do núcleo retrátil adimensionalizado nas etapas de pressurização e extração para a corrida 4 (Modelo 1)**

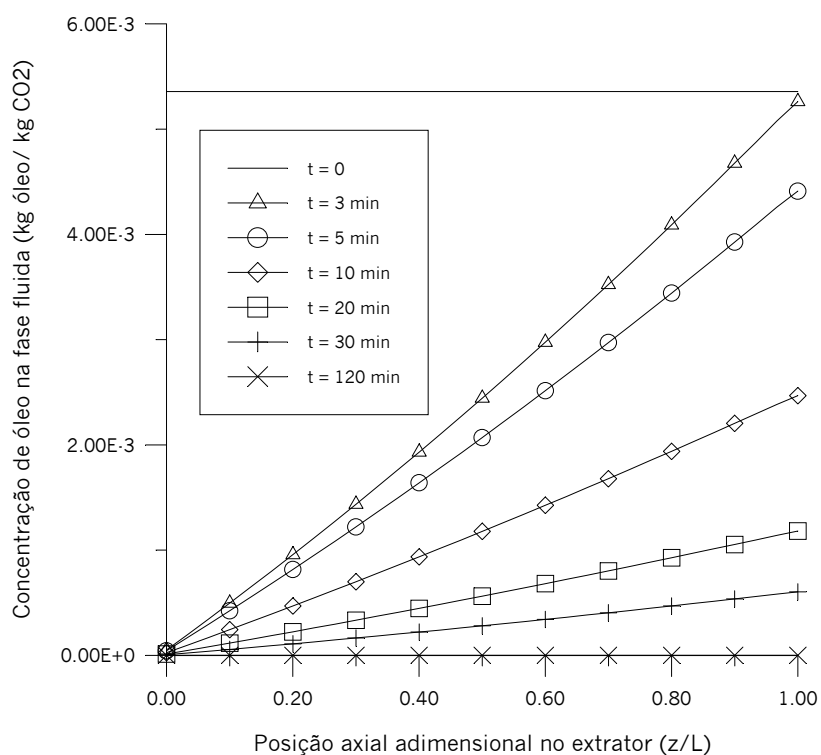
Percebe-se, através das Figuras 5.18 e 5.19, que a concentração calculada na fase fluida, no início do período de extração, foi maior no caso do modelo 1. Conforme discutido no capítulo 4, este comportamento era esperado, visto que a condição de saturação na superfície do núcleo faz com que o modelo 1 seja de cinética mais rápida.

As Figuras 5.20 e 5.21 apresentam, respectivamente, a evolução dos perfis de concentração nos poros, para os modelos 1 e 2, durante a extração, na posição de entrada da coluna. Deve-se notar que, na Figura 5.20, há uma variação do domínio para as curvas, à medida que passa o tempo. Isto se deve ao recuo do tamanho do núcleo.

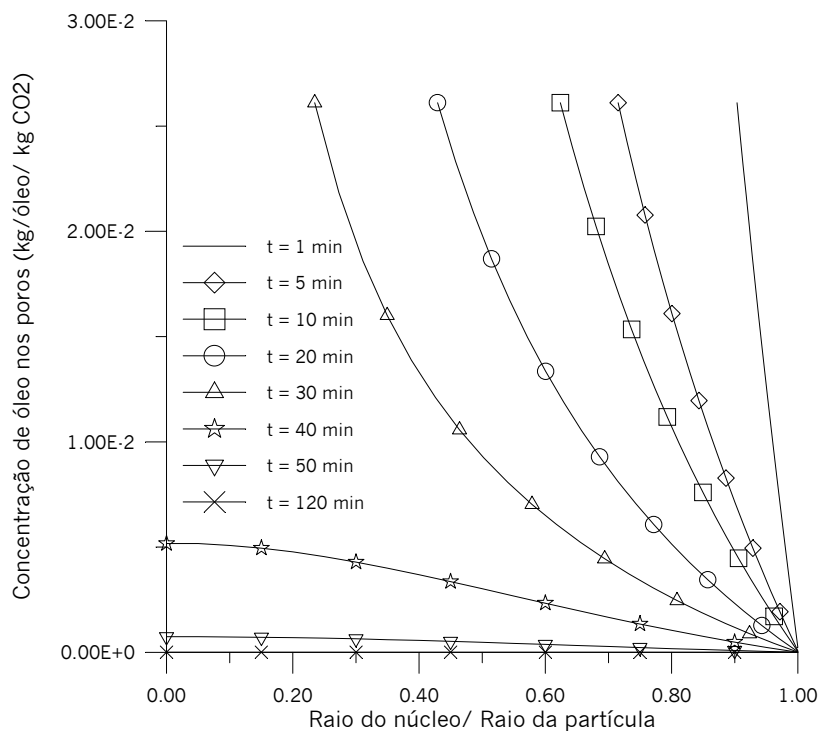
A Figura 5.22 mostra a variação dos perfis radiais de concentração no sólido, onde pode-se verificar o gradual esgotamento do óleo com o passar do tempo.



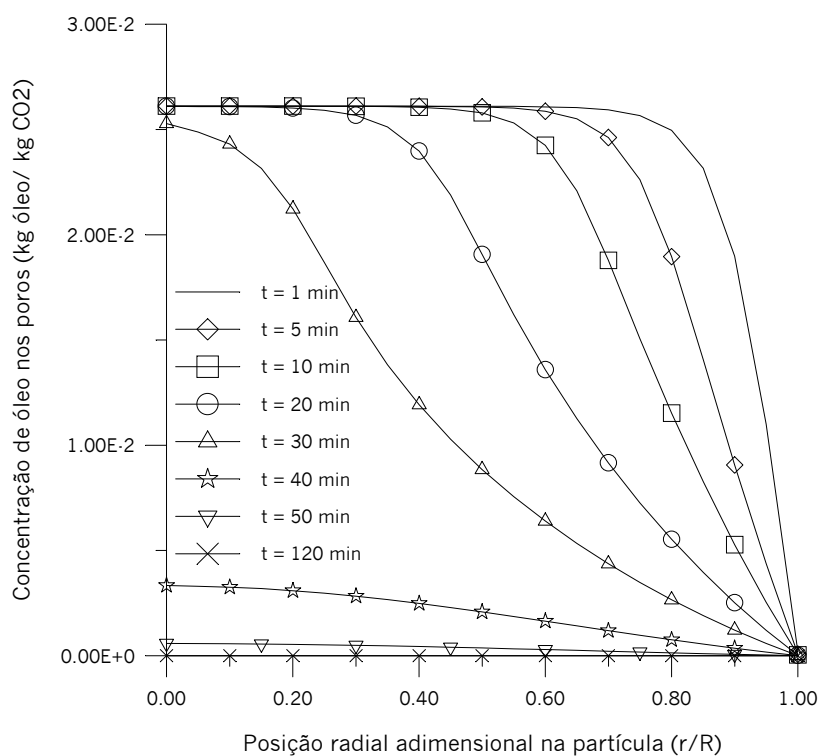
**Figura 5.18 - Concentração de óleo na fase fluida na etapa de extração para a corrida 4 (Modelo 1)**



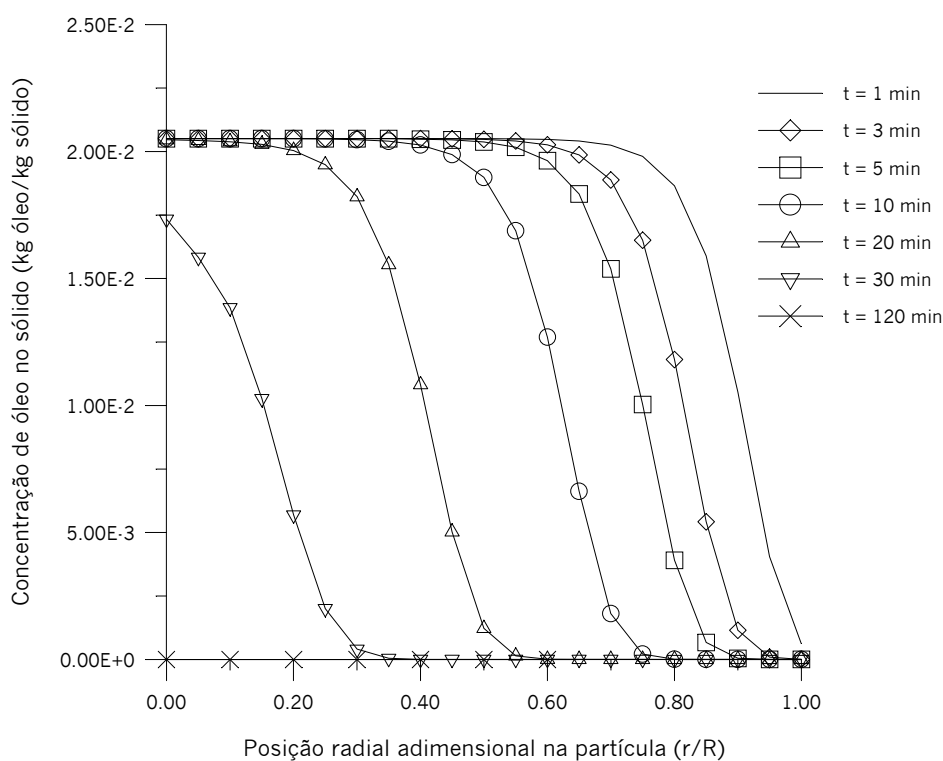
**Figura 5.19 - Concentração de óleo na fase fluida na etapa de extração para a corrida 4 (Modelo 2)**



**Figura 5.20 - Concentração de óleo nos poros na etapa de extração para a corrida 4 (na entrada do extrator) (Modelo 1)**



**Figura 5.21 - Concentração de óleo nos poros na etapa de extração para a corrida 4 (na entrada do extrator) (Modelo 2)**



**Figura 5.22 - Concentração de óleo no sólido na etapa de extração para a corrida 4 (na entrada do extrator) (Modelo 2)**

## 5.6 Discussão dos Resultados

Na corrida 5 a combinação do menor tamanho de partícula (maior quantidade de óleo exposto) com a maior velocidade intersticial do fluido para as corridas executadas com o nível intermediário de vazão, aliada à baixa densidade (o que implica alta difusividade) fez com que a inclinação inicial da curva de extração experimental (Fig. 5.11) fosse muito acentuada (neste aspecto só perde para a corrida 9 (Fig. 5.15), que, apesar de ter uma maior densidade, apresenta a maior velocidade intersticial do solvente, além do menor tamanho de partícula).

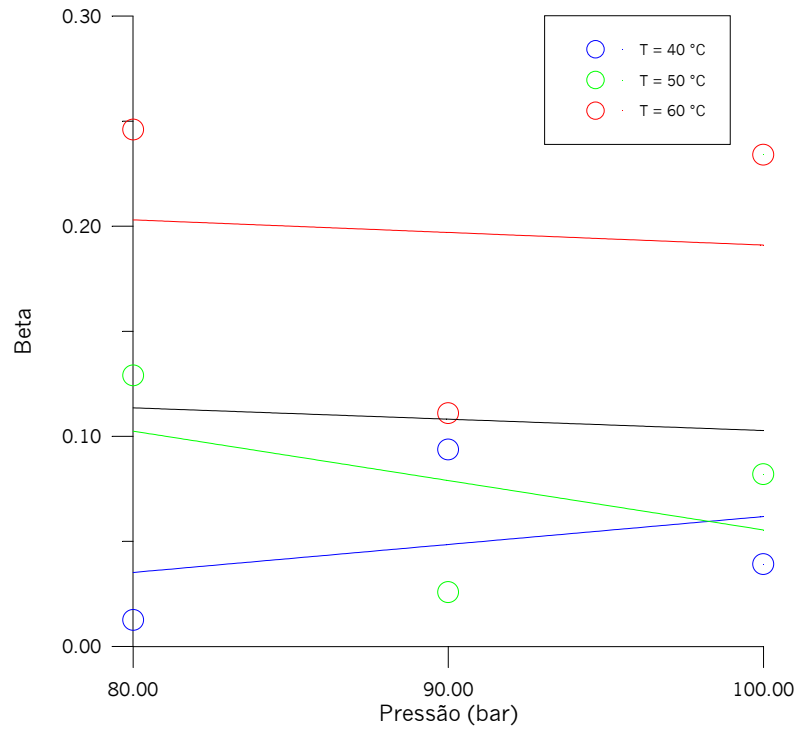
A corrida 7 apresenta, também, alto gradiente inicial na curva experimental de extração (Fig. 5.13), determinado pela mais baixa densidade do solvente entre todos os experimentos, o que significa maior difusividade. Também contribuiu para este alto gradiente a alta velocidade intersticial e o fato de a partícula ser de tamanho intermediário.

Os dois modelos propostos não conseguiram reproduzir a forte inclinação inicial da curva de extração da corrida 5, porque a tentativa de aumentar os valores de  $\beta$  e  $\gamma$  fazia com que o ajuste da curva como um todo fosse prejudicada (deve-se lembrar que a função objetivo utilizada na otimização destes fatores levou em conta todos os pontos experimentais e não apenas os pontos iniciais). Isto provavelmente poderia ser resolvido desacoplando os valores de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  nas duas etapas do processo. Deve-se mencionar o fato de que a dificuldade encontrada para o cálculo do número de Reynolds na etapa de pressurização, onde sabidamente há um certo grau de agitação do fluido no interior da célula de extração, fez com que fosse escolhida a equação (3.26) para o cálculo do coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula. Esta equação permite a utilização de uma velocidade intersticial nula (o que implica em número de Reynolds igual a zero), sem anular o coeficiente de transferência de massa. Desta maneira, o valor deste coeficiente pode ter sido subestimado, fazendo com que seja razoável a idéia de se pensar em utilizar valores independentes dos fatores nas duas etapas.

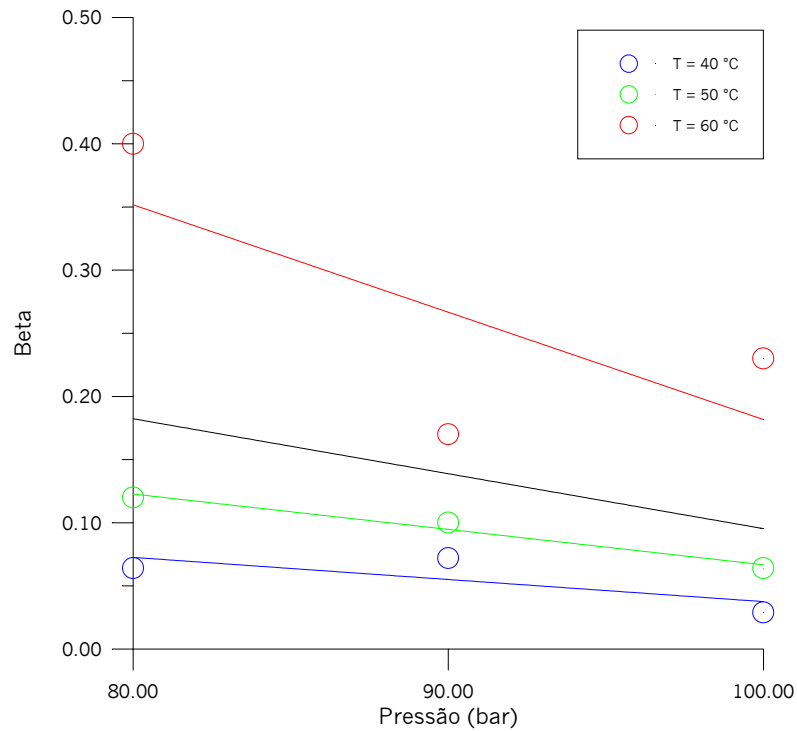
Nas corridas 3, 4, 6, 8 e 9 os valores de  $\beta$  para o modelo 1 são um pouco maiores que os das respectivas corridas para o modelo 2. Isto sugere que, como o modelo 1 baseia-se no fato que o soluto difunde na região mais externa da partícula, fora do núcleo, esta difusão seja maior, se for considerado que os canais (poros) mais próximos à superfície da partícula tenham diâmetros maiores.

Comparadas com as corridas mencionadas no parágrafo anterior, as de número 1 e 2 têm um comportamento diferente. O fato de terem utilizado partículas com diâmetro inferior ao diâmetro médio daquelas pode ser um razão para esta diferença. As partículas menores apresentam os canais (poros) mais externos repletos de óleo. Isto, por si só, não justifica este comportamento distinto, mas a questão é que nestas duas corridas as velocidades intersticiais do solvente são baixas, atrasando a remoção do óleo exposto, o que dificulta a penetração do  $\text{CO}_2$  para o interior da partícula. Este fato acarreta uma queda na transferência de massa do sólido para o fluido no interior dos poros e, conseqüentemente, uma redução de  $\gamma$ . Desta maneira, os valores de  $\beta$  para o caso do modelo 2 precisam ser aumentados para compensar os baixos valores de  $\gamma$ . Após o período inicial para a remoção do óleo exposto, o valor previsto para a massa de óleo extraída pelo modelo 2 ultrapassa o valor previsto pelo modelo 1, conforme se verifica nas Figuras 5.7 e 5.8.

Os valores obtidos para o fator  $\beta$  foram, como pode ser observado nas Figuras 5.23 e 5.24, diretamente proporcionais à temperatura, ou seja, maiores para o nível mais alto de temperatura e menores para o nível mais baixo. Nestas Figuras, as linhas pretas indicam o comportamento para todo o conjunto de pontos.



**Figura 5.23 – Dependência do fator  $\beta$  com pressão e temperatura (Modelo 1)**

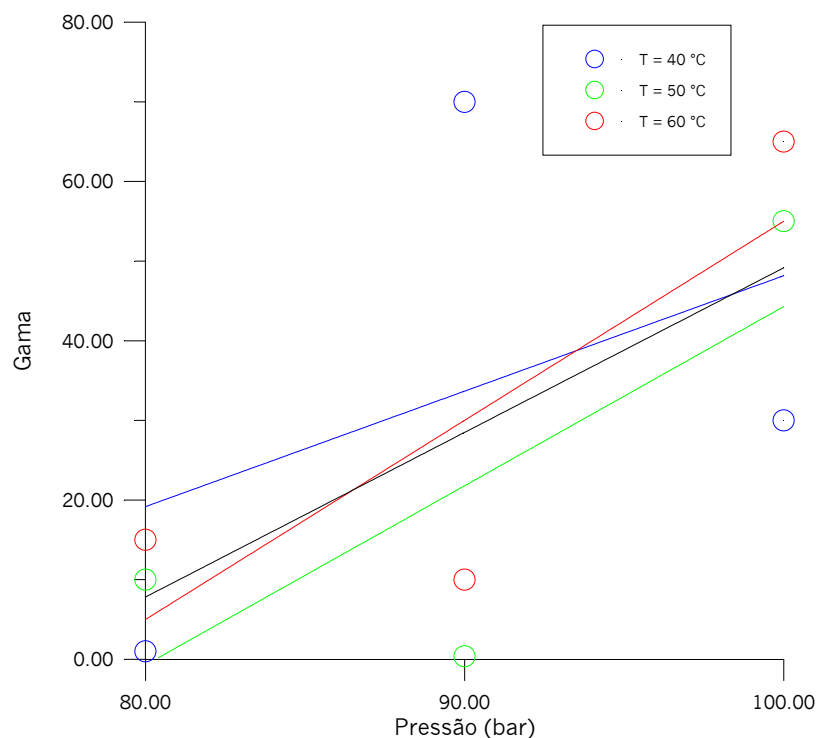


**Figura 5.24 - Dependência do fator  $\beta$  com pressão e temperatura (Modelo 2)**



A análise do fator  $\beta$  como função da pressão mostra uma tendência de declínio com o aumento da pressão. Isto vai de encontro ao fato de que existe uma relação direta entre a difusividade efetiva e o coeficiente binário de difusão, que por sua vez é calculado pela equação de Wilke-Chang (equação 3.20), onde se verifica que existe uma dependência diretamente proporcional entre o coeficiente binário de difusão e a temperatura e inversamente proporcional com a viscosidade e, portanto, com a pressão. Portanto, os resultados obtidos indicam que as correções aos valores de difusividade efetiva, proporcionadas pelo fator  $\beta$ , foram tanto maiores quanto maiores os valores dos coeficientes binários de difusão.

A dependência obtida entre os valores do fator  $\gamma$  com a pressão e a temperatura pode ser vista na Figura 5.25. Nesta Figura, a linha preta indica o comportamento para todo o conjunto de pontos. Verifica-se que os valores obtidos foram diretamente proporcionais à pressão, indicando que quanto mais denso for o meio, maior é a taxa de transferência de soluto para o solvente.



**Figura 5.25 – Dependência do fator  $\gamma$  com pressão e temperatura (Modelo 2)**

A análise da dependência de  $\gamma$  com a temperatura mostra que para os pontos individuais correspondentes aos experimentos executados com as pressões de 80 e 100 bar existe uma relação diretamente proporcional de  $\gamma$  com a temperatura, como o esperado, tal como acontece com a constante cinética em reações químicas, mas para a pressão intermediária, de 90 bar, o experimento a 40 °C resultou um valor muito alto de  $\gamma$  fazendo com que a reta azul (correspondente à temperatura mais baixa, 40 °C) fosse deslocada para cima.

A tentativa de correlacionar os valores obtidos para  $\beta$  e  $\gamma$  com os parâmetros de processo pressão, temperatura, tamanho de partícula e vazão do CO<sub>2</sub> esbarrou em dois problemas principais: o primeiro deles é o número de experimentos relativamente baixo para poder-se tirar uma conclusão mais confiável; o segundo é a dificuldade encontrada de se correlacionar os valores da difusividade efetiva com os valores da difusividade binária do óleo essencial no CO<sub>2</sub>, como relata, por exemplo, GASPAR et al. (2003). Apesar de existirem, na literatura, propostas para a estimativa da difusividade efetiva, estas parecem produzir resultados muitas vezes insatisfatórios. Por esta razão, neste trabalho, o valor do fator  $\beta$  fica confundido com os desvios das predições das difusividades efetivas, o que acaba dificultando a análise, pela simples razão de que estes desvios não são iguais para todas as condições experimentais, podendo ser positivos em alguns casos e negativos em outros. Existe, ainda, a possibilidade de que tanto a porosidade da partícula como sua tortuosidade, que são os parâmetros utilizados na equação que estima a difusividade efetiva, foram calculados a partir de uma porosimetria de mercúrio que foi realizada até um nível de pressão de intrusão que pode ter sido insuficiente. Para corroborar esta idéia, PINTO (1994) em seu estudo sobre a difusão gasosa em meios porosos, apresenta dados de porosimetrias de mercúrio em pastilhas de níquel/kieselguhr que mostram que o uso de pressões de intrusão insuficientes levam a desvios consideráveis no cálculo da tortuosidade do sólido e na determinação da massa específica do sólido poroso. Como consequência o cálculo da porosidade da partícula também fica comprometido, de acordo com a equação (3.4). Esta dificuldade de analisar os valores de  $\beta$  estende-se também para a análise de  $\gamma$ , visto que o transporte intrapartícula é o resultado da ação conjunta da dessorção irreversível (que está relacionada com o coeficiente cinético K) e da difusividade efetiva do óleo nos poros da partícula.

Com relação aos valores finais dos coeficientes de transferência de massa no filme ( $k_f$ ) e da difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ), para efeito de comparação, REVERCHON et al. (1993)

obtiveram valores de difusividade efetiva variando de  $(1,4 \text{ a } 2,8) \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ , para a extração de óleo essencial de folhas de alecrim e manjeriço, utilizando  $\text{CO}_2$  supercrítico na pressão de 100 bar e temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . GOTO et al. (1993), encontraram difusividades efetivas variando de  $(1,7 \text{ a } 14,6) \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  para a extração de óleo essencial de folhas de hortelã utilizando dióxido de carbono supercrítico com pressões variando de 88,3 a 196 bar e temperaturas variando de 40 a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . REVERCHON (1996), estudando a extração de óleo essencial de folhas de sálvia com  $\text{CO}_2$  supercrítico a 90 bar e  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , obteve uma difusividade efetiva de  $6,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ . ROY et al. (1996), com o modelo de núcleo retrátil aplicado à extração de óleo de gengibre, obtiveram uma difusividade efetiva de  $2,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . GOODARZANIA e EIKANI (1998), utilizando os dados experimentais de REVERCHON e SESTI OSSÉO (1994) para o manjeriço, com  $\text{CO}_2$  a 100 bar e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , obtiveram uma difusividade efetiva de  $1,9 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ . No presente trabalho, os valores finais obtidos para a difusividade efetiva (já corrigidos pelo fator  $\beta$ ) ficaram na faixa de  $4,1 \times 10^{-12}$  e  $9,7 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  para o modelo 1 e  $5,3 \times 10^{-12}$  e  $1,58 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  para o modelo 2. A Tabela 5.10 apresenta um resumo dos valores de difusividade efetiva obtidos nos trabalhos mencionados e os valores obtidos neste trabalho.

**Tabela 5.10 – Valores de difusividade efetiva obtidos por diversos autores**

<b>Material</b>	<b><math>D_{ef} \text{ (m}^2/\text{s)}</math></b>	<b>Autor(es)</b>	<b>Condições (P e T)</b>
Alecrim e manjeriço	$1,4 - 2,8 \times 10^{-13}$	Reverchon et al. (1993)	100 bar $40 \text{ }^\circ\text{C}$
Hortelã	$1,7 - 14,6 \times 10^{-9}$	Goto et al. (1993)	88,3 – 196 bar $40 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$
Sálvia	$6,0 \times 10^{-13}$	Reverchon (1996)	90 bar $50 \text{ }^\circ\text{C}$
Gengibre	$2,5 \times 10^{-10}$	Roy et al. (1996)	108 – 245 bar $40 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$
Manjeriço	$1,9 \times 10^{-13}$	Goodarznia e Eikani (1998)	100 bar $40 \text{ }^\circ\text{C}$
Ho-sho	$4,1 \times 10^{-12} - 9,7 \times 10^{-11}$ (Modelo 1) $5,3 \times 10^{-12} - 15,8 \times 10^{-11}$ (Modelo 2)	Presente trabalho (2003)	80 – 100 bar $40 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$

Na análise dos coeficientes de transferência de massa no filme externo ( $k_f$ ) deve-se levar em conta que estes são afetados pela vazão de solvente utilizada. Além disso, existem poucos dados na literatura. GOTO et al. (1993) obtiveram valores de  $(1,16 \text{ a } 11,6) \times 10^{-4}$  m/s na extração de folhas de menta. Estes autores usaram nos experimentos cerca de 2 gramas de planta e trabalharam com taxas mássicas de  $\text{CO}_2$  supercrítico na faixa de 3,2 a  $13,1 \times 10^{-5}$  kg/s. REVERCHON e MARRONE (1997), na extração de óleo essencial de cravo utilizando  $\text{CO}_2$  supercrítico a 90 bar e  $50^\circ\text{C}$ , obtiveram para  $k_f$  valores na faixa de  $(2,5 \text{ a } 16) \times 10^{-6}$  m/s. Neste caso, o extrator utilizado tinha um volume útil de 200 mL e as taxas mássicas de solvente variaram na faixa de  $(1,67 \text{ a } 3,34) \times 10^{-4}$  kg/s. Os valores do coeficiente de transferência de massa no filme externo, no presente trabalho, concentraram-se na faixa de  $10^{-4}$  m/s (ver Tabela 5.8), enquanto que as taxas mássicas de solvente variaram de  $5 \times 10^{-6}$  a  $3,3 \times 10^{-5}$  kg/s. Apesar dessas taxas serem menores que as utilizadas por GOTO et al. (1993), os números de Reynolds utilizados por estes autores eram menores. A Tabela 5.11 apresenta um resumo dos valores do coeficiente de transferência de massa no filme externo obtidos nos trabalhos mencionados e no presente trabalho.

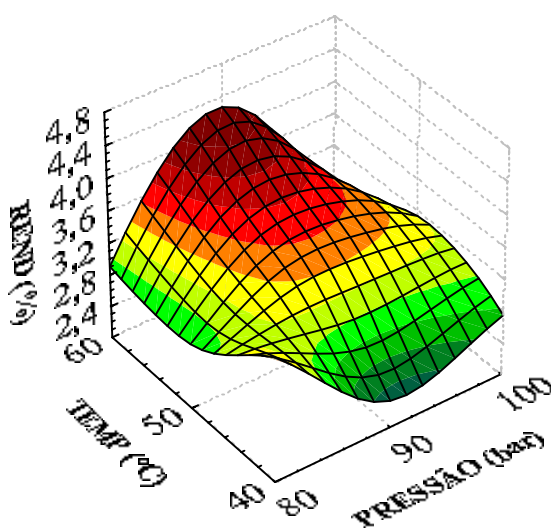
**Tabela 5.11 – Valores para o coeficiente de transferência de massa no filme externo obtidos por autores diversos**

Material	$k_f$ (m/s)	Autor(es)	Condições
Menta	$1,16 - 11,6 \times 10^{-4}$	Goto et al. (1993)	$3,2 - 13,1 \times 10^{-5}$ kg/s 88,3 - 196 bar $40 - 80^\circ\text{C}$
Cravo	$2,5 - 16,0 \times 10^{-6}$	Reverchon e Marrone (1997)	$1,67 - 3,34 \times 10^{-4}$ kg/s 90 bar $50^\circ\text{C}$
Ho-sho	$1,5 - 5,4 \times 10^{-4}$	Presente trabalho (2003)	$5,0 \times 10^{-6} - 3,3 \times 10^{-5}$ kg/s 80 - 100 bar $40 - 60^\circ\text{C}$

Com relação ao coeficiente de dispersão axial, utilizou-se uma correlação baseada em números adimensionais proposta por TAN e LIOU (1989), que é utilizada por muitos pesquisadores na área de extração supercrítica (GHOREISHI e SHARIFI (2001), GOODARZANIA e EIKANI (1998), SPRICIGO (1998), MADRAS et al. (1994)). Os

valores obtidos para este parâmetro neste trabalho variaram de  $2,84 \times 10^{-7}$  a  $1,42 \times 10^{-6}$   $m^2/s$ .

A análise da superfície de resposta para a variável dependente rendimento em óleo essencial, expresso em termos de porcentagem ((massa de óleo essencial/ massa de planta) x 100) é apresentada a seguir. A Figura 5.26 mostra a influência dos parâmetros pressão e temperatura de processo no rendimento. A superfície gerada foi obtida utilizando a técnica dos mínimos quadrados.



**Figura 5.26 – Superfície de resposta para o rendimento em função da pressão e da temperatura do processo**

A faixa de valores estudada para o fator pressão foi de 80 a 100 bar, enquanto que para a temperatura trabalhou-se de 40 a 60 °C. A análise da Figura 5.26 leva à conclusão que o rendimento máximo em óleo essencial para a faixa de valores estudada é obtido na pressão de 90 bar e temperatura de 60 °C.

Verificou-se que o maior rendimento ocorreu com o menor tamanho de partícula (0,37 mm) e na vazão intermediária (2,5 mL/min). Quanto menor for a partícula, mais fácil é o acesso do solvente ao óleo essencial, o que proporciona um rendimento maior para uma extração com tempo fixo. Com relação à vazão de solvente, deve-se salientar que o emprego de uma vazão alta não significa aumento no rendimento, visto que o controle do mecanismo de transferência de massa é feito pela etapa de difusão interna à partícula. Além disto, a taxa mássica de alimentação do CO<sub>2</sub> e, portanto, a massa total de solvente utilizada em cada corrida, depende não apenas da vazão volumétrica, mas também da

massa específica do solvente, que, por sua vez, depende das condições de temperatura e pressão. Assim, para analisarmos a influência da vazão seria necessário variar apenas este parâmetro, já que a pressão e a temperatura influenciam a solubilidade do óleo no CO<sub>2</sub> e poderiam mascarar os resultados. Ainda, não se pode descartar a hipótese de que tenha ocorrido arraste do óleo no *trap* no caso das vazões mais altas, causando uma perda de óleo e fazendo com que o rendimento observado tenha sido menor que o real, o que pode justificar que o maior rendimento tenha sido obtido no nível intermediário de vazão.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram propostos dois modelos matemáticos para a representação do processo de extração supercrítica de óleo essencial de folhas de uma planta conhecida como *ho-sho*. Ambos os modelos contemplaram, inclusive, a etapa inicial de pressurização do extrator, sendo este um diferencial deste trabalho em relação aos que se encontram na literatura. Embora a etapa de pressurização tenha sido de pequena duração nos experimentos efetuados (máximo de 2 minutos) comparativamente ao tempo de extração propriamente dito, este modelo pode ser bastante útil quando aplicado ao *scale-up* do processo, quando esta etapa pode ter uma duração maior, dependendo do volume do extrator e da capacidade da bomba. Desta forma pode-se obter uma informação da extensão da extração durante o preenchimento da coluna com o solvente supercrítico.

Os modelos propostos, baseados em balanços diferenciais de massa nas fases fluida e sólida, utilizam parâmetros tais como a difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) e o coeficiente cinético de transferência de massa ( $K$ ). O ajuste do parâmetro difusividade efetiva levou a valores de uma a duas ordens de grandeza menores que os calculados pela equação proposta por PINTO (1994), conforme atestam os valores obtidos para o fator  $\beta$ . A difusividade efetiva está diretamente ligada à estrutura da matriz, ao formato e diâmetro dos poros e à tortuosidade dos canais intrapartícula. O estado da arte atual com relação a esta questão revela uma necessidade em estudar com maior profundidade os aspectos morfológicos das matrizes, de forma a poder correlacionar de maneira mais eficiente as difusividades efetivas com os coeficientes binários de difusão do soluto no solvente supercrítico.

O uso de uma equação do tipo Arrhenius para o cálculo do coeficiente cinético de transferência de massa ( $K$ ), levando em conta a influência da temperatura, mostrou-se válido na etapa de ajuste aos dados experimentais. Os resultados finais para este coeficiente cinético, após o ajuste, ficaram, em geral, compreendidos entre uma e duas ordens de grandeza maiores que os valores calculados diretamente pela equação de Arrhenius, como atestam os valores obtidos para o fator  $\gamma$ . Contudo, como o valor utilizado para o fator de frequência foi um tanto arbitrário, uma correção neste fator poderia ser incorporada, permitindo estimativas iniciais melhores para o coeficiente cinético.

Embora os modelos propostos difiram entre si na abordagem da transferência de massa intrapartícula, ambos os modelos produziram resultados semelhantes com relação às

curvas de extração. O modelo 2, porém, apresentou uma ligeira vantagem no que diz respeito ao ajuste aos dados experimentais.

Para o conjunto de experimentos executados, o maior rendimento em óleo essencial (4,31% em massa, base seca) ocorreu nas seguintes condições: pressão de 90 bar; temperatura de 60°C; vazão de CO<sub>2</sub> de 2,5 mL/min e tamanho de partícula de 0,37 mm.

Como sugestões de trabalhos futuros, propõe-se um estudo termodinâmico para o equilíbrio de fases entre o óleo e o CO<sub>2</sub>, de modo a poder-se determinar a solubilidade de forma totalmente preditiva. Também seria interessante investigar os aspectos morfológicos da matriz, de forma a poder correlacionar de forma mais eficiente as difusividades efetivas com os coeficientes binários de difusão entre o óleo essencial e o CO<sub>2</sub>. Por fim, a utilização de um método de solução dos modelos matemáticos baseado em volumes finitos poderia diminuir o esforço computacional, haja visto que o passo de tempo utilizado pelo método de Euler foi, em alguns casos, da ordem de  $1,0 \times 10^{-4}$  s, tornando as simulações muito demoradas.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABECITRUS. Disponível em: <www.abecitrus.com.br>. Acesso em: 20/05/2000.

ATTI-SERAFINI, L., BARROS, N. M., AZEVEDO, J. L. **Biotecnologia na Agricultura e na Indústria**. Livraria e Editora Agropecuária, Guaíba-RS, 2001.

ATTI-SANTOS, A. C., ATTI-SERAFINI, L., CASSEL, E. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Mandarin (*Citrus deliciosa* tenore) From South Brazil. **Perfumer & Flavorist**, vol.25, p. 26-36, 2000.

ATTI-SANTOS, A. C., CASSEL, E., ATTI-SERAFINI, L. Extraction of Essential Oils From Lime (*Citrus latifolia* TANAKA) by Supercritical Carbon Dioxide. **Sixth Conference on Supercritical Fluids and Their Applications**. Ed. E. Reverchon, Maiori (Italy), 2001.

BARROS, N. M., SBEGHEN, A. C., DALFOVO, V., ATTI-SERAFINI, L. Avaliação de Toxicidade e Repelência de Óleos Essenciais de Plantas Aromáticas para o Cupim de Madeira Seca *Cryptodermis brevis*. **IV Simpósio de Ciência e Tecnologia da UCS**, Resumo dos Trabalhos, 2001.

BAUER, K., GARBE, D. **Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses**, VHC, Weinheim, 1985.

CLARK, G. S., Linalool, **Perfumer & Flavorist**, vol. 13, p. 49-54,1988.

BRUNETON, J. **Elementos de Fitoquímica y de Farmacognosia**. Editorial Acribia, Zaragoza, 1991.

BULLEY, N. R., FATTORI, M., MEISEN, A., MOYLS, L. Supercritical Fluid Extraction of Vegetable Oil Seeds. **JAOCs**, vol. 61, nº 8, p. 1362-1365,1984.

CASSEL, E., ATTI-SANTOS, A. C., FRIZZO, C. D., ATTI-SERAFINI, L. Efeito do Processo de Extração na Composição do Óleo de Alecrim. **V Conferência Iberoamericana sobre Equilíbrio entre Fases para el Diseño de Procesos (EQUIFASE 99)**, Vigo (España), 1999.

CHANG, C. M. J. e CHEN, C. C. High-pressure Densities and P-T-x-y Diagrams for Carbon Dioxide + Linalool and Carbon Dioxide + Limonene. **Fluid Phase Equilibria**, vol. 163, p. 119-126, 1999.

DUKE, J A. Biologically-Active Compounds Important Spices. **Spices, Herbs and Edible Fungi**. Edited by George Charalembours, 1994.

FILIPPIS, F. M. Extração com CO<sub>2</sub> Supercrítico de Óleos Essenciais de Hon-Sho e Ho-Sho – Experimentos e Modelagem. **Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre-RS, 2001.**

FILIPPIS, F. M., ATTI-SANTOS, A. C., WADA, K., ATTI-SERAFINI, L., VARGAS, R. M. F., CASSEL, E. Extraction of Camphor Tree, Rosemary and Lemongrass Essential Oil by CO<sub>2</sub> Supercritical: Experiments and Modeling. **Sixth Conference on Supercritical Fluids and Their Applications**. Ed. E. Reverchon – Maiori (Italy), 2001.

FRIZZO, C. D., ATTI-SANTOS, A. C., PAROUL, N., ATTI-SERAFINI, L., DELLACASSA, E., LORENZO, D., MOYNA, P. Essential Oils of Camphor Tree (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm) Cultivated in Southern Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, vol. 43, nº 3, p. 313-316, 2000.

FUNAZUKURI, T., KONG, C., KAGEI, S. Effective Axial Dispersion Coefficients in Packed Beds Under Supercritical Conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, vol. 13, p. 169-175, 1998.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 2<sup>nd</sup> ed., Prentice-Hall International, New Jersey, 1992.

GASPAR, F., LU, T., SANTOS, R., AL-DURI, B. Modelling the Extraction of Essential Oils with Compressed Carbon Dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, vol. 25, p. 247-260, 2003.

GHOREISHI, S. M. e SHARIFI, S. Modeling of Supercritical Extraction of Mannitol from Plane Tree Leaf. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, vol. 24, p. 1037-1048, 2001.

GOODARZANIA, I., EIKANI, M. H. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Essential Oils: Modeling and Simulation. **Chemical Engineering Science**, vol. 53, n° 7, p. 1387-1395, 1998.

GOTO, M., SATO, M., HIROSE, T. Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, vol. 26, n° 4, p. 401-407, 1993.

GOTO, M., ROY, B. C., KODAMA, A., HIROSE, T. Modeling Supercritical Fluid Extraction Process Involving Solute-Solid Interaction. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, vol. 31, n° 2, p. 171-177, 1998.

GUENTHER, E. The Essential Oils, vols 1, 2 e 3, **Krieger Publishing Company**, Florida, 1976.

HOOSER, S. B. D-limonene, Linalool and Crude Citrus Oils Extracts. **Veterinary Clinics of North America: Small Animal Practice**, vol. 20, n° 2, p. 383-385, 1990.

HUET, R. Les Huiles Essentielles d'Agrumes. **Fruits**, vol. 46, n° 4, p. 501-513, 1991.

KERROLA, K., GALAMBOSI, B., KALLIO, H. Volatile Components and Odor Intensity of Four Phenotypes of Hyssop (*Hyssopus officinalis* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol. 42, p. 776-781, 1994.

LANÇAS, F. M., CAVICHIOLI, M. Analysis of the Essential Oils of Brazilian Citrus Fruits by Capillary Gas Chromatography. **Journal of High Resolution Chromatography**, vol. 13, p. 207-209, 1990.

LEE, C. H., HOLDER, G. D. Use of Supercritical Fluid Chromatography for Obtaining Mass Transfer Coefficients in Fluid-Solid Systems at Supercritical Conditions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 34, p. 906, 1995.

MADRAS, G., THIBAUD, C., ERKEY, C., AKGERMAN, A. Modeling of supercritical extraction of organics from solid matrices. **AIChE Journal**, vol. 40, n° 5, p. 326-351, 1994.

MANN, J. **Secondary Metabolism**, 2<sup>a</sup> ed., Clarendon, Oxford, 1987.

MOYLER, D. A., HEATH, H. B. **Flavors and Fragrances: a World Perspective**, B. M. Lawrence, B. D. Mookhejee and B. J. Willis, Amsterdam, 1988.

MOYLER, D. A. Extraction of Flavours and Fragrances With Compressed CO<sub>2</sub>. In: KING, M. B., BOTT, T. R. **Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents**. Chapman & Hall, Glasgow, 1993.

NODARI, R. O., GUERRA, M. P. Biodiversidade, Aspectos Biológicos, Geográficos, Legais e Éticos. In: SIMÕES, C. M. O. et al.. **Farmacognosia**. Editora da UFRGS, Porto Alegre, 2000.

NYKÄNEN, I., NYKÄNEN, L., ALKIO, M. The Composition of the Flavour of Juniper Berries Isolated by Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction and Steam Distillation. **Flavour Science and Technology**, p. 217-220, 1990.

PAROUL, N., ROTA, L., ATTI-SANTOS, A. C., ATTI-SERAFINI, L, MOYNA, P., GOWER, A. E., CASSEL, E. Chemical Composition of the Volatiles of Angelica Root Obtained by Hydrodistillation and Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction. **J. Essent. Oil Res.**, vol. 14, p. 282-285, 2002.

PERRUT, M. Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and Economic Issues. **Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids**. Atlanta (USA), 2000.

PINTO, L. T. Um Estudo do Transiente da Difusão Gasosa em Meios Porosos. **Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Química, COPPE-UFRJ**, Rio de Janeiro -RJ, 1994.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**. 4<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill, 1987.

REIS-VASCO, E. M. C., COELHO, J. A. P., PALAVRA, A. M. F., MARRONE, C., REVERCHON, E. Mathematical Modelling and Simulation of Pennyroyal Essential Oil Supercritical Extraction. **Chemical Engineering Science**, vol. 55, p. 2917-2922, 2000.

REVERCHON, E., DONSI, G., SESTI OSSÉO, L. Modeling of Supercritical Fluid Extraction from Herbaceous Matrices. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 32, p. 2721-2726, 1993.

REVERCHON, E., SESTI OSSÉO, L. Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Basil Oil: Characterisation of Products and Process Modeling. **J. Supercrit. Fluids**, vol. 7, p. 185-190, 1994.

REVERCHON, E. Mathematical Modeling of Supercritical Extraction of Sage Oil. **AIChE Journal**, vol. 42, n° 6, p. 1765-1771, 1996.

REVERCHON, E., MARRONE, C. Supercritical Extraction of Clove Bud Essential Oil: Isolation and Mathematical Modeling. **Chemical Engineering Science**, vol. 52, n° 20, p. 3421-3428, 1997.

REVERCHON, E., MARRONE, C. Modeling and Simulation of the Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Vegetable Oils. **Journal of Supercritical Fluids**, vol. 19, p. 161-175, 2001.

ROY, B. C., GOTO, M., HIROSE, T. Extraction of Ginger Oil with Supercritical Carbon Dioxide: Experiments and Modeling. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 35, p. 607-612, 1996.

SANTOS, R. I. Metabolismo Básico e Origem dos Metabólitos Secundários. In: SIMÕES, C. M. O. et al.. **Farmacognosia**, Editora da UFRGS, Porto Alegre, 2000.

SILVEIRA, M. M., PEDRUZZI, I., AGOSTINI, F., DILLON, A. J. P. Extração de Óleo Essencial de Limão Taiti (*Citrus latifolia*) com Pectinases e Celulases. **Anais do VII Seminar on Enzymatic Hydrolysis of Biomass**, Maringá-PR, 2002.

SIMÕES, C. M. O., SPITZER, V. Óleos Voláteis. In: SIMÕES, C. M. O. et al. – **Farmacognosia**, Editora da UFRGS, Porto Alegre, 2000.

SNYDER, J. M., FRIEDRICH, J. P., CHRISTIANSON, D. D. Effect of Moisture and Particle Size on the Extractability of Oils from Seeds with Supercritical CO<sub>2</sub>. **JAOCs**, vol. 61, nº 12, p. 1851-1856, 1984.

SOVOVÁ, H., PROCHÁZKA, J. Calculation of Compressed Carbon Dioxide Viscosities. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 32, nº 12, p. 3162-3169, 1993.

SOVOVÁ, H. Rate of the Vegetable Oil Extraction With Supercritical CO<sub>2</sub> – I. Modelling of Extraction Curves. **Chemical Engineering Science**, vol. 49, nº 3, p. 409-414, 1994.

SPRICIGO, C. B. Extração de Óleo Essencial de Noz Moscada com Dióxido de Carbono a Altas Pressões. **Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico da UFSC**, Florianópolis-SC, 1998.

STEINEGGER, E., HANSEL, R. **Pharmakognosie**, 5<sup>a</sup> ed., Springer, Berlin, 1992.

TAN, C. S., LIOU, D. C. Axial Dispersion of Supercritical Carbon Dioxide in Packed Beds. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 28, p. 1246-1250, 1989.

TAYLOR, L. T. **Supercritical Fluid Extraction**. Wiley- Interscience Publication, 1996.

VIEIRA, P. C., FERNANDES, J. B., MENTZ, L. A., BORDIGNON, S. A. L., IRGANG, B. Plantas Inseticidas In: SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia**, Editora da UFRGS, Porto Alegre, 2000.

WAKAO, N., KAGUEI, S. **Heat and Mass Transfer in Packed Beds**, Gordon and Breach, New York, 1982.

WALKER, D. F. G., BARTLE, K. D., BREEN, D. G. P. A., CLIFFORD, A. A., COSTIOU, S. Quantitative Method for the Analysis of Flavour and Fragrance Components from Lavender and Rosemary by Studying the Kinetics of their Supercritical Fluid Extraction. **Analyst**, vol. 119, p. 2789-2793, 1994.

WILLIAMS, D. F. Extraction with Supercritical Gases. **Chemical Engineering Science**, vol. 26, n° 11, p. 1769-1788, 1981.

YOSHIDA, T., MURAKI, S., KAWAMURA, H., KOMATSU, A. Minor Constituents of Japanese Ho-Leaf Oil. **Agr. Biol. Chem.**, vol. 33, p. 343-352, 1969.

## ANEXO

### Resultado da porosimetria com mercúrio

Diâmetro poro $\mu\text{m}$	Pressão psia	Vol. Cumulativo mL/g	Vol. Incremental mL/g
283,1887	0,64	0,0000	0,0000
153,1808	1,17	0,1186	0,1186
81,9003	2,21	0,4519	0,3334
57,2533	3,16	0,5092	0,0573
45,1650	4,00	0,5349	0,0256
35,7402	5,06	0,5576	0,0227
29,0839	6,22	0,5756	0,0179
25,5294	7,08	0,5848	0,0092
22,4238	8,07	0,5939	0,0092
19,9768	9,05	0,6018	0,0078
18,0238	10,03	0,6087	0,0069
16,3655	11,05	0,6151	0,0064
15,0734	12,00	0,6213	0,0062
14,1878	12,75	0,6269	0,0056
9,0646	19,95	0,6366	0,0098
4,6884	38,58	0,6965	0,0599
4,4420	40,72	0,7041	0,0076
2,9530	61,25	0,7430	0,0389
2,2426	80,65	0,7714	0,0284
1,8042	100,24	0,7914	0,0200
1,5026	120,37	0,8040	0,0126
1,2949	139,67	0,8125	0,0085
1,1258	160,65	0,8192	0,0067
1,0031	180,30	0,8243	0,0051
0,8986	201,28	0,8287	0,0045
0,8211	220,27	0,8316	0,0029
0,7430	243,43	0,8351	0,0035



0,6836	264,58	0,8376	0,0025
0,6369	283,08	0,8395	0,0019
0,5906	306,24	0,8419	0,0024
0,5553	325,73	0,8436	0,0017
0,5231	345,72	0,8452	0,0016
0,4925	367,22	0,8467	0,0015
0,4711	383,88	0,8482	0,0015
0,4473	404,38	0,8491	0,0010
0,4260	424,54	0,8503	0,0011
0,4061	445,37	0,8514	0,0011
0,3881	466,03	0,8525	0,0011
0,3717	486,53	0,8536	0,0011
0,3585	504,52	0,8544	0,0009
0,3433	526,85	0,8554	0,0010
0,3313	545,85	0,8563	0,0009
0,3198	565,52	0,8570	0,0007
0,3078	587,68	0,8578	0,0008
0,2978	607,34	0,8586	0,0008
0,2882	627,51	0,8594	0,0009
0,2790	648,17	0,8601	0,0007
0,2624	689,17	0,8614	0,0013
0,2562	705,83	0,8618	0,0004
0,2491	726,16	0,8624	0,0006
0,2420	747,50	0,8630	0,0007
0,2304	784,99	0,8641	0,0011
0,2244	805,82	0,8647	0,0005
0,2190	825,99	0,8652	0,0005
0,2137	846,32	0,8657	0,0005
0,2085	867,48	0,8661	0,0004
0,2037	887,82	0,8665	0,0005
0,1989	909,15	0,8674	0,0009
0,1953	925,98	0,8675	0,0001
0,1908	947,98	0,8680	0,0005

0,1867	968,98	0,8685	0,0005
0,1835	985,48	0,8688	0,0004
0,1796	1006,81	0,8691	0,0003
0,1710	1057,97	0,8703	0,0011
0,1636	1105,64	0,8709	0,0007
0,1562	1157,80	0,8717	0,0008
0,0905	1999,26	0,8830	0,0112