

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

**Estudo Experimental e Teórico de Coeficientes de Difusão
Binários Envolvendo Componentes de Óleos Essenciais em
Dióxido de Carbono Supercrítico**

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. Marinho B. Quadri

Co-orientadora: Prof^ª.Dr^ª. Maria E. A. Macedo

Cláudio de Almeida Filho

Florianópolis 2003

Estudo Experimental e Teórico de Coeficientes de Difusão Binários Envolvendo Componentes de Óleos Essenciais em Dióxido de Carbono Supercrítico

Por

Cláudio de Almeida Filho

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. Marinho Bastos Quadri
Orientador

Prof^a. Dr^a. Maria E. A. Macedo
Co-orientadora

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto

Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Prof. Dr. Gerson Luiz Vieira Coelho

Florianópolis, 11 de fevereiro de 2003

*À minha esposa Iara com muito amor
e a meus pais Elza e Cláudio.*

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri pela sua orientação e confiança na minha pessoa ao longo destes anos. Também, em seu nome agradeço a infra-estrutura fornecida no Laboratório de Sistemas Porosos (LASIPO/EQA/CTC/UFSC).

À Prof^a Dr^a Maria Eugênia de A. Macedo pela valiosa orientação enquanto na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. O trabalho efetuado sob sua supervisão transformou-se no sustentáculo desta tese.

Ao Laboratório de Processos de Separação e Reacção (LSRE) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), nas pessoas da Prof^a Dr^a Maria Eugênia de A. Macedo e do Prof. Dr. Alírio E. Rodrigues, pelo acolhimento e infra-estrutura oferecida.

Ao Prof. Dr. Carlos Manuel Santos da Silva pela proveitosa colaboração. Sua disponibilidade e assistência foram muito apreciadas.

Aos elementos da banca examinadora, tanto pela disponibilidade como pela séria apreciação desta tese: Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri (orientador); Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto (CPGENQ/UFSC); Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado (CPGENQ/UFSC); Prof^a Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri (CPGENQ/UFSC); Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa (DEQ/EQ/UFRJ); Prof. Dr. Gerson Luiz Vieira Coelho (DEQ/UFRRJ).

Ao funcionário Edevilson Silva pelo seu indispensável trabalho e amizade.

À CAPES e ao Programa ALFA (Project NSPnet: ALR/B7-3011/94.04-6.0018.9) da União Européia pelo auxílio financeiro.

A Deus, acima de tudo, pela dádiva da vida.

Índice

| | |
|--|-----|
| Lista de tabelas | vii |
| Lista de figuras | ix |
| Simbologia e notações | xii |
| Resumo | xv |
| Abstract | xvi |
| | |
| 1. Introdução | 1 |
| | |
| 2. Óleos essenciais de frutos cítricos: descrição geral e importância | 3 |
| | |
| 3. Introdução aos fluidos supercríticos | 7 |
| 3.1. Aplicações da tecnologia dos fluidos supercríticos | 12 |
| 3.1.1. Processos de separação - extração, fracionamento e purificação | 14 |
| 3.1.2. Processamento de materiais | 16 |
| | |
| 4. Propriedades de transporte em fluidos supercríticos | 18 |
| 4.1. Coeficientes de difusão binários | 19 |
| 4.2. Técnicas experimentais de medições de coeficientes de difusão | 22 |
| 4.2.1. Técnicas de dissolução de sólidos | 23 |
| 4.2.2. Espectroscopia de foto-correlação | 29 |
| 4.2.3. Ressonância nuclear magnética | 31 |
| 4.2.4. Resposta por traçador radioativo | 32 |
| 4.2.5. Abertura de pico cromatográfico | 33 |
| | |
| 5. Medição experimental | 43 |
| 5.1. Planejamento experimental e produtos químicos utilizados | 43 |
| 5.2. Equipamentos e procedimentos experimentais | 46 |
| 5.3. Critérios adotados nos procedimentos experimentais | 50 |
| | |
| 6. Resultados experimentais e discussão | 53 |
| 6.1. Coeficientes de difusão do benzeno | 53 |

| | |
|---|------------|
| 6.2. Coeficientes de difusão dos componentes de óleo essencial de frutos cítricos | 55 |
| 6.2.1. Influência das propriedades de estado nos coeficientes de difusão | 59 |
| 6.2.2. Comportamento hidrodinâmico dos coeficientes de difusão | 61 |
| 6.3. Modelagem das difusividades | 63 |
| 6.3.1. Equações de previsão | 63 |
| 6.3.2. Comparação entre os dados experimentais e os estimados | 73 |
| 7. Abordagem numérica da dispersão em um tubo circular | 75 |
| 7.1. Solução numérica da equação de difusão-convecção | 76 |
| 7.2. Características e limitações das simulações do programa computacional | 82 |
| 7.3. Resultados e discussão | 83 |
| 8. Conclusões | 97 |
| 8.1. Conclusões sobre a medição experimental dos coeficientes de difusão binários | 97 |
| 8.2. Conclusões da abordagem numérica da dispersão num tubo circular | 98 |
| 8.3. Sugestões para trabalhos futuros | 99 |
| Referências bibliográficas | 101 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------------------|--|----|
| Tabela 1 | Composição porcentual em peso do óleo de casca de laranja obtido por prensagem a frio (Owusu-Yaw et al., 1986). | 6 |
| Tabela 2 | Composição de terpenos de óleos de frutos cítricos (Steuer et al, 2001). | 6 |
| Tabela 3 | Comparação entre algumas propriedades físicas e de transporte típicas de gases, líquidos e fluidos supercríticos (FSC). | 8 |
| Tabela 4 | Condições críticas para vários solventes supercríticos (Reid et al., 1988). | 11 |
| Tabela 5 | Efeito da adição de co-solventes na solubilidade (y) de alguns solutos em CO ₂ supercrítico a 35 °C. Dados de Wong e Johnston (1986) e Dobbs e Johnston (1987). | 12 |
| Tabela 6 | Condições experimentais do dióxido de carbono supercrítico. | 45 |
| Tabela 7 | Amplitude dos coeficientes de determinação, dos F estatísticos e das iterações no ajuste gaussiano dos picos utilizados na obtenção dos resultados experimentais. | 49 |
| Tabela 8 | Amplitude das condições experimentais do método cromatográfico para cada componente. | 52 |
| Tabela 9 | D_{12} do benzeno a diluição infinita em dióxido de carbono supercrítico. Resultados experimentais e do tratamento estatístico. | 53 |
| Tabela 10 | D_{12} de componentes de óleo essencial de frutos cítricos a diluição infinita em dióxido de carbono supercrítico. Resultados experimentais e do tratamento estatístico. | 56 |
| Tabela 11 | Dados de substâncias puras, necessários aos cálculos experimentais e de modelagem. | 64 |

| | | |
|------------------|---|----|
| Tabela 12 | Resultados dos cálculos dos desvios para as equações de previsão dos coeficientes de difusão dos componentes de óleos essenciais de frutos cítricos. | 74 |
| Tabela 13 | Resultados de simulações onde se variaram o índice de comportamento do escoamento do fluido e a velocidade média do solvente. | 86 |
| Tabela 14 | Resultados de simulações variando C_o , U , L , R , e D_{12} . Os valores de D_{12} obtidos numericamente são comparados com os obtidos pelo método de Taylor e Aris. | 90 |
| Tabela 15 | Resultados de simulações variando-se o número de pontos da malha e dimensões do tubo. Os valores de D_{12} obtidos numericamente são comparados com os obtidos pelo método de Taylor e Aris. | 95 |

Lista de Figuras

| | | |
|------------------|--|----|
| Figura 1 | Diagrama de fase de um componente puro (McHugh e Krukoni, 1994). | 7 |
| Figura 2 | Comportamento da difusividade do CO ₂ (McHugh e Krukoni, 1994). | 9 |
| Figura 3 | Comportamento da viscosidade do CO ₂ (McHugh e Krukoni, 1994). | 9 |
| Figura 4 | Diagrama de fases densidade-pressão (McHugh e Krukoni, 1994). | 10 |
| Figura 5 | Contribuições para as propriedades cinéticas de transferência de massa medidas experimentalmente. Adaptado de Bueno et al. (2001). | 22 |
| Figura 6 | Esquema de uma célula de câmara aberta (Tsekhanskaya 1971; Iomtev e Tsekhanskaya, 1964). | 25 |
| Figura 7 | Evaporação em um soluto em um tubo capilar de uma célula de difusão. Adaptado de Knaff e Schlünder (1987). | 27 |
| Figura 8 | Esquema da aparelhagem utilizada na espectroscopia de foto-correlação. Adaptado de Saad e Gulari (1984a,b). | 30 |
| Figura 9 | Diagrama simplificado da técnica de abertura de pico cromatográfico. | 34 |
| Figura 10 | Causas da dispersão de Taylor onde a rápida difusão resulta em pouca dispersão, e vice versa: O pulso de soluto inicial (a) é deformado pela convecção axial (b). Na região de rápido escoamento, a difusão ocorre no sentido externo, e na região de baixo escoamento, próximo à parede a difusão é no sentido interno. Assim, a difusão na direção radial inibe a dispersão causada pela convecção axial (c). Adaptado de Cussler (1984). | 35 |
| Figura 11 | Comportamento da Equação (13) para $R = 0,05$ cm e $U = 0,3$ cm/s. (curva A), e para $R = 1,0$ cm e $U = 1,0$ cm/s. (curva B). | 37 |
| Figura 12 | Representação do perfil de velocidades de um escoamento laminar dentro da coluna enrolada em forma de bobina, onde R_c é o raio da espira da coluna e R é o raio interno da coluna. Adaptado de Nunge e Gill (1970). | 40 |
| Figura 13 | Esquema da aparelhagem utilizada para medir coeficientes de difusão a diluição infinita em dióxido de carbono em condições supercríticas. | 47 |

| | | |
|------------------|---|----|
| Figura 14 | Exemplo de picos obtidos após processamento dos dados por computador. Foram efetuadas 4 injeções de d-limoneno a 50 °C e 160 atm na coluna mais longa, em intervalos de aproximadamente 20 minutos. | 48 |
| Figura 15 | Coefficientes de difusão do benzeno em dióxido de carbono supercrítico a diluição infinita em função da densidade do solvente. | 54 |
| Figura 16 | Coefficientes de difusão do benzeno em dióxido de carbono supercrítico a diluição infinita representados em coordenadas de Stokes-Einstein. | 55 |
| Figura 17 | Coefficientes de difusão do citral em dióxido de carbono supercrítico em função da pressão, a temperatura constante. | 59 |
| Figura 18 | Coefficientes de difusão do citral em dióxido de carbono supercrítico em função da temperatura, a pressão constante. | 60 |
| Figura 19 | Coefficientes de difusão do citral em dióxido de carbono supercrítico em função da densidade do solvente, a temperatura constante. | 61 |
| Figura 20 | Coefficientes de difusão do citral em dióxido de carbono supercrítico representados em coordenadas de Stokes-Einstein. | 63 |
| Figura 21 | Representação de um elemento de volume axissimétrico do domínio de cálculo. | 78 |
| Figura 22 | Visualização do perfil de concentrações das simulações A e B no mesmo instante de tempo. Na simulação A o componente de difusão radial foi anulado e o soluto se dispersa rapidamente. A simulação B mostra o fenômeno de dispersão de Taylor: a difusão inibe a dispersão do soluto. Veja os picos cromatográficos obtidos no final do tubo na Figura 23. | 84 |
| Figura 23 | Picos obtidos das simulações A e B da Figura 22. Dados de entrada para ambas simulações: Fluido newtoniano; $U_o = 0,1$ cm/s; $D_{12} = 1,50000 \times 10^{-3}$ cm ² /s; $L = 3$ cm; $R_o = 0,05$ cm; $C_o = 1,00$; Pontos da malha: radial \times axial = 20×50 | 85 |
| Figura 24 | Picos sobrepostos conforme U , obtidos de simulações da Tabela 13. As ampliações das bases dos picos mostram a abertura (dispersão) em relação ao n | 88 |

| | | |
|------------------|--|----|
| Figura 25 | Visualização dos perfis de concentração das simulações C e D no mesmo instante de tempo. As concentrações do soluto na entrada de dados foram 1,00 e 2,00 nas simulações C e D, respectivamente. Os demais dados de entrada destas simulações estão na Tabela 14. | 91 |
| Figura 26 | Visualização do perfil de concentração e da instabilidade numérica da simulação D no início da dispersão. A instabilidade numérica se dissipa com o prosseguimento da dispersão. Veja a visualização desta simulação D para um tempo posterior na Figura 25. | 94 |

Simbologia e notações

| | |
|--------------------------------------|---|
| <i>A</i> | área transversal do capilar, Equação (6) |
| <i>A</i> ₁₀ | assimetria do pico a 10 % de altura |
| <i>AAD</i> | média dos módulos dos desvios percentuais, Equação (53): |
| <i>B</i> | constante caracterizadora do soluto e solvente, Equação (31) |
| <i>C</i> | concentração do soluto |
| <i>C</i> _o | concentração inicial do soluto |
| <i>C</i> _{sat} | concentração de saturação do soluto, Equação (4) |
| <i>d</i> | distância do elemento espalhador de luz, Equação (9) |
| <i>D</i> | coeficiente de dispersão (cm ² / s) |
| <i>D</i> ₁₁ | coeficiente de autodifusão do solvente (cm ² / s), Equação (37) |
| <i>D</i> _{1,c} | coeficiente de autodifusão no ponto crítico (cm ² / s), Equação (41) |
| <i>D</i> ₁₂ | coeficiente de difusão binário (cm ² / s) |
| <i>De</i> | número de Dean ($De = Re/(R_c/R)^{1/2}$) |
| <i>E</i> | constante, Equação (10) |
| <i>F</i> | fator de correção, Equação (37) |
| FID | detector de ionização de chama |
| FSC | fluido supercrítico |
| <i>G</i> | constante, Equação (10) |
| GC | cromatografia gasosa |
| <i>h</i> | altura do capilar, Equação (6) |
| <i>H</i> | altura equivalente a pratos teóricos da coluna cromatográfica, Equação (22) |
| HPLC | cromatografia líquida de alta eficiência |
| <i>I</i> _o | intensidade de feixe de luz incidente, Equação (9) |
| <i>I</i> _θ | intensidade da luz espalhada a um ângulo <i>θ</i> , Equação (9) |
| <i>J</i> | fluxo molar com respeito a <i>U</i> , Equação (1) |
| <i>k</i> | constante de Boltzman |
| <i>k</i> _p | coeficiente global de transporte de massa |
| <i>k</i> ₁₂ ^{en} | parâmetro de interação energética, Equação (49) |
| <i>k</i> ₁₂ ^d | parâmetro de interação no diâmetro, Equação (52) |
| <i>K</i> | constante, Equação (10) |

| | |
|-------------|--|
| L | comprimento da coluna cromatográfica (cm); comprimento da câmara de difusão (cm), Equação (4) |
| m | massa |
| M | massa molar ou molecular (g/mol) |
| n | índice de comportamento do fluido, Equação (76) |
| N | fluxo molar com respeito a eixos fixos, Equação (6) |
| N_a | constante de Avogadro |
| NPD | número de pontos experimentais |
| P | pressão (atm, bar) |
| Q | velocidade mássica |
| Pe | número de Peclet ($Pe = UL/D_{12}$) |
| r | coordenada radial (cm) |
| R | raio interno do tubo ou coluna cromatográfica (cm); constante dos gases ideais (8,3144 (J/(mol·K))) |
| R_c | raio da espira da coluna cromatográfica (cm) |
| R_h | raio hidrodinâmico do soluto, Equação (24) |
| Re | número de Reynolds ($Re = 2\rho UR/\eta$) |
| s | área de secção transversal da câmara de difusão, Equação (4) |
| Sc | número de Schmidt ($Sc = \eta /(\rho D_{12})$) |
| Sh | número de Sherwood ($Sh = k_p Q/D_{12}$) |
| t | tempo (s) |
| T | temperatura (K, °C) |
| U | velocidade linear média do solvente (cm/s) |
| U_r | velocidade linear do solvente na posição radial r (cm/s), Equação (76) |
| U_{MAX} | velocidade linear máxima no centro da coluna cromatográfica (cm/s) |
| U_{otm} | velocidade linear média ótima do solvente que minimiza H (cm/s), Equação (21) |
| V | volume molar (cm ³ /mol) |
| V_D | constante caracterizadora do solvente, Equação (31) |
| $W_{0,607}$ | meia largura do pico cromatográfico, em unidade de tempo, a 60,7 % da altura (s), Equação (22) |
| X | fator de razões de massa e de tamanho, Equação (37) |
| y | solubilidade de solutos em misturas binárias ou ternárias |
| Y_{sat} | concentração molar de saturação do soluto, Equação (7) |
| z | coordenada axial (cm) |

Letras Gregas

| | |
|----------------------|--|
| α | função das propriedades da solução, Equação (9) |
| β | constante dependente dos volumes molares relativos, Equação (28) |
| ε_{LJ}/k | parâmetro de energia de Lennard-Jones, Equação (47) |
| ϕ | fator de associação adimensional para o solvente, Equação (25); coordenada angular cilíndrica |
| η | viscosidade, (cP) ou (g/(cm·s)) |
| λ | comprimento de onda da luz incidente, Equação (9) |
| θ | ângulo de dispersão de feixe de luz, Equação (9) |
| ρ | densidade (g/cm ³) ou (cm ⁻³) |
| $\rho_{1,c}$ | densidade crítica do solvente, Equação (42) (Kg/ m ³) |
| σ_{LJ} | diâmetro molecular de Lennard-Jones, |
| σ_{ef} | diâmetro efetivo de esferas rígidas, Equação (43) |
| $\sigma^2(t)$ | variância do pico em unidades de tempo ao quadrado |
| $\sigma^2(z)$ | variância do pico em unidades de comprimento ao quadrado |
| $\Sigma_{v,1}$ | volumes difusivos, Equação (42) |
| τ | tempo entre duas amostragens da intensidade da luz (s), Equação (10); tensão superficial (g/(cm·s ²)), Equações (26) e (30) |
| ζ | R_c/R , fator geométrico da coluna cromatográfica |

Subscrito

| | |
|-----------|--|
| 1 | solvente |
| 2 | soluto |
| <i>c</i> | ponto crítico |
| <i>eb</i> | ponto normal de ebulição |
| <i>LJ</i> | Lennard-Jones |
| <i>r</i> | propriedade reduzida utilizando a correspondente constante crítica da substância |

Resumo

Obtiveram-se coeficientes de difusão binários inéditos de componentes representativos de óleos essenciais de frutos cítricos (d-limoneno, α -pineno, β -pineno, linalol e citral) à diluição infinita em dióxido de carbono supercrítico, utilizando o método cromatográfico. As medições foram efetuadas em três temperaturas (40, 50 e 60 °C) e em cinco pressões (120, 140, 160, 180 e 200 atm). Onze modelos foram avaliados com estes dados experimentais. Também foram obtidos coeficientes de difusão do benzeno e seus valores foram comparados com dados publicados na literatura. O erro médio das medidas de D_{12} dos cinco componentes foi de 2,2 % (limite de confiança de 95 %). De modo geral, os coeficientes de difusão binários obtidos com os componentes de óleos essenciais diminuem com o aumento da massa molecular na mesma condição experimental, com pequenas irregularidades. A forma e a estrutura desses componentes influenciam suas difusividades. Há uma alta dependência dos coeficientes de difusão com a densidade do solvente resultando numa alta dependência desses coeficientes com a temperatura e a pressão. Os dados apresentam um leve desvio hidrodinâmico quando apresentados em coordenadas de Stokes-Einstein. Entre os modelos de previsão, avaliados com os dados experimentais dos cinco componentes, os que possuem parâmetros ajustados proporcionaram menores desvios médios absolutos que os que não possuem parâmetros ajustados. Entre as equações que não têm parâmetros ajustados, a equação de He-Yu-Su foi a que, de modo geral, apresentou as melhores previsões de coeficientes de difusão. Algumas equações hidrodinâmicas avaliadas são muito satisfatórias para os sistemas estudados neste trabalho. Desenvolveu-se uma solução numérica da equação de difusão-convecção, utilizando volumes finitos, para simular e estudar o fenômeno de dispersão de um soluto dentro de um tubo retilíneo de seção circular onde um fluido escoava em regime estacionário e laminar plenamente desenvolvido. O programa computacional exige que se entre com a velocidade média de escoamento (U), o tipo de fluido (pseudoplástico, newtoniano e dilatante), o comprimento do tubo (L), o raio interno do tubo (R), a concentração inicial de soluto (C_0), o coeficiente de difusão binário (D_{12}) e o número de pontos da malha nas direções radial e axial. É possível anular a componente radial da difusão e visualizar seu efeito na dispersão do soluto. Os resultados são comparados com os do método analítico de Taylor-Aris. Verificou-se que esta abordagem numérica apresenta grande flexibilidade para a análise do fenômeno de dispersão de um soluto num tubo circular. O modelo numérico coloca em evidência a importância do comportamento reológico do solvente. A utilização da técnica de abertura de pico cromatográfico deve levar em conta esse comportamento sob pena de produzirem-se erros muito grandes na determinação de coeficientes de difusão binários. Os resultados das simulações do modelo numérico validam a possibilidade teórica de se medir experimentalmente coeficientes de difusão em colunas cromatográficas de poucos centímetros de comprimento pelo método de Taylor e Aris.

Abstract

Unpublished binary diffusion coefficients of representative compounds of citrus essential oils (d-limonene, α -pinene, β -pinene, linalool and citral) have been obtained under infinite dilution conditions in supercritical carbon dioxide, by means of the capillary peak broadening technique, a supercritical fluid chromatography method. The measurements have been carried out at three temperatures (40, 50 and 60 °C) and at five pressures (120, 140, 160, 180 and 200 atm). Eleven model equations have been evaluated with these experimental data. Benzene diffusion coefficients have been also obtained and their values have been compared with literature data. The error involved in the measurements of the five components has been of 2.2 % (95 % confidence limits). Generally the binary diffusion coefficients have obtained with these components of essential oils decrease with increasing molecular weight at the same conditions with few irregularities. The shape and structure of those components influence their diffusivities. There is a high dependence of the diffusion coefficients on solvent density resulting in a high dependence of those coefficients with temperature and pressure. The data presents a slight deviation of hydrodynamic behaviour when plotted in Stokes-Einstein fashion. Concerning prediction, among the equations have evaluated with experimental data of the five components, those with adjusted parameters give better fits than those purely predictive. He-Yu-Su equation produces the best results among the purely predictive equations. Some hydrodynamic equations predict tracer diffusion coefficients satisfactorily. A numeric solution of the diffusion-convection equation has been developed, making use of the finite volume method, to simulate and study the solute dispersion phenomenon inside a tube where a fluid flows continually under laminar regime. The computational program demands for the following data: the solvent average linear velocity (U), the fluid model (pseudoplastic, newtonian and dilatant), the tube length (L), the inner radius of the tube (R); the solute initial concentration (C_0), the binary diffusion coefficient (D_{12}) and the numbers of mesh points in the radial and axial directions. It is possible to annul the radial diffusion component and to visualize its effect in the solute dispersion. The results have been confronted with those of the analytic Taylor-Aris method. This numeric approach has great flexibility in analysis of solute dispersion phenomenon in a circular tube and emphasizes the solvent rheological behavior importance. The capillary peak broadening technique has to take into account the solvent rheological behavior for it not to incur in very big errors in binary diffusion coefficients determinations. The numeric model simulations results validate the theoretical possibility to measure experimental diffusion coefficients in chromatographic columns of few length centimeters by Taylor-Aris technique.

1. Introdução

Os coeficientes de difusão, assim como a viscosidade e a condutividade térmica, são propriedades que permitem descrever as cinéticas físicas em fenômenos de transporte. Dados de difusividade podem ser utilizados no projeto de operações de transferência de massa e de reações químicas heterogêneas e podem ser relevantes quando se deseja modelar alguns desses sistemas.

Por exemplo, o *scale up* de experimentos em escala de laboratório de extração com fluidos supercríticos em uma planta piloto e daí em uma planta de escala de processo dependerá, primariamente, do progresso feito na análise termodinâmica da solubilidade e, em muitos casos, de se entender os fundamentos de fenômenos de transferência de massa molecular. A difusão é, freqüentemente, o mecanismo controlador nos processos de extração de componentes de uma matriz com líquidos ou fluidos próximos do ponto crítico. Nestes casos, o conhecimento e a habilidade para prever as propriedades de transporte, tais como os coeficientes de difusão moleculares em fluidos supercríticos, assumem considerável importância para o projeto de equipamentos e para o estabelecimento de suas condições ótimas de operação.

Um dos objetivos desta tese é a determinação experimental de coeficientes de difusão binários de solutos em dióxido de carbono supercrítico em diluição infinita. Nesta investigação, a técnica abertura de pico cromatográfico (*capillary peak broadening* – CPB) foi utilizada para medir os coeficientes de difusão de componentes representativos dos óleos essenciais das cascas de frutos cítricos que, até o momento, não haviam sido empregados para programas experimentais de medidas em condições supercríticas ou que tinham muito poucos dados publicados na literatura. Esta parte do trabalho da tese foi desenvolvida no *Laboratory*

of Separation & Reaction Engineering (LSRE) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

Adicionalmente, é proposta nesta tese uma solução numérica da equação de difusão-convecção com o objetivo de estudar o fenômeno de dispersão de um soluto dentro de um tubo circular retilíneo, cujos resultados são comparados com aqueles do método analítico de Taylor–Aris. Esta parte do trabalho da tese foi desenvolvida no Laboratório de Sistemas Porosos (LASIPO) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Esta tese de doutoramento está estruturada da seguinte forma:

- ✓ Do Capítulo 2 ao Capítulo 4 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre óleos essenciais de frutos cítricos, fluidos supercríticos, coeficientes de difusão binários e técnicas de medição de coeficientes de difusão em fluidos supercríticos;
- ✓ O Capítulo 5 descreve a determinação experimental dos coeficientes de difusão binários à diluição infinita do d-limoneno, do α -pineno, do β -pineno, do linalol e do citral, componentes representativos dos óleos essenciais da casca de frutos cítricos, às temperaturas de 40, 50 e 60 °C e às pressões de 120, 140, 160, 180 e 200 atm. Também foram medidos coeficientes de difusão do benzeno à diluição infinita em dióxido de carbono supercrítico e seus valores foram comparados com dados já publicados na literatura de modo a se verificar o desempenho do aparato experimental;
- ✓ No Capítulo 6, os resultados obtidos para os componentes de óleos essenciais de frutos cítricos são extensamente analisados, discutidos e utilizados para avaliar onze equações de previsão de coeficientes de difusão binários;
- ✓ O Capítulo 7 apresenta a solução numérica da equação de difusão-convecção e os resultados e discussão das simulações obtidas com o programa computacional.
- ✓ As conclusões desta tese são apresentadas no Capítulo 8.

2. Óleos essenciais de frutos cítricos: - descrição geral e importância

O aroma característico dos frutos cítricos, como o da laranja (*Citrus sinensis*) e o do limão (*Citrus limon*), é devido à presença de um óleo essencial altamente aromatizante contido em numerosas bolsas de óleo ou glândulas situadas na casca. Esses óleos essenciais têm sua maior aplicação nas indústrias alimentícia e farmacêutica. Podem ser utilizados diretamente para dar o sabor em bebidas, sorvetes e outros alimentos, e na fabricação de medicamentos e cosméticos, como sabonetes e perfumes. São utilizados ainda pelas indústrias de produtos de limpeza.

O óleo da casca de frutos cítricos prensados a frio é obtido durante o processo de extração do suco da fruta. Quando as bolsas de óleo da casca se rompem, liberando o produto, estes são removidos por meio de jatos de água, formando uma emulsão óleo-água. Em seguida, o óleo é separado da emulsão por meio de centrifugação. Depois, este óleo é resfriado a $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 a 5 dias, ou a $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 a 5 semanas, para remover ceras que podem causar uma aparência turva ao produto final e, finalmente, ele é armazenado sob uma atmosfera de gás inerte (Temelli et al., 1988). Máquinas especiais foram desenvolvidas para aperfeiçoar o processo de isolamento do óleo essencial de outros componentes das frutas. Contudo, na maioria dos casos, a produção de suco e óleo essencial ainda é realizada simultaneamente.

Mas, até com pressões elevadas na prensagem da casca, alguns dos componentes do óleo não são recuperados e somente a destilação do licor cítrico é que irá produzir o rendimento máximo. Este licor cítrico provém da prensagem do resíduo úmido da fruta (casca, bagaço e sementes), finamente desagregado após a extração do suco (Abecitrus, 2002). Porém, os óleos cítricos são adversamente afetados por temperaturas altas e a

qualidade do aroma do óleo destilado é acentuadamente inferior àquela dos óleos obtidos por prensagem a frio.

Os principais constituintes dos óleos cítricos são hidrocarbonetos terpênicos, que são olefinas de fórmula geral $(C_5H_8)_n$. Destes, os monoterpenos voláteis constituem mais de 90 % do óleo. O óleo contém, também, sesquiterpenos e compostos oxigenados tais como aldeídos, álcoois, cetonas e ésteres, bem como ceras e pigmentos. Avanços em análise instrumental possibilita identificar, atualmente, centenas de compostos em óleos de casca de frutos cítricos prensados a frio.

Apesar da importância comercial dos hidrocarbonetos terpênicos, notadamente o d-limoneno, destes provêm uma pequena contribuição ao aroma total do óleo essencial e são relativamente instáveis. Esses compostos se oxidam facilmente, tendendo a se resinificar, produzindo componentes não-aromatizantes e reduzindo a solubilidade do óleo. Por isso, o óleo desterpenado – óleo essencial no qual se reduziu o teor de terpenos – é de particular interesse quando solubilidade e longo tempo de estocagem são requeridos no produto final. Óleos de cítricos desterpenados são utilizados em bebidas não-alcoólicas, sorvetes, doces, produtos de panificação, gelatinas, pudins, gomas de mascar, condimentos e perfumes.

A redução dos terpenos nos óleos essenciais resulta na concentração dos componentes oxigenados que têm uma contribuição muito grande no aroma total. Considera-se um óleo desterpenado aquele no qual se aumenta a fração de oxigenados 5 a 10 vezes em relação à concentração destes no óleo original. Por exemplo, para o óleo da casca de laranja prensado a frio, que contém entre 90 a 98 % de terpenos, o produto desterpenado deve conter entre 20 a 25 % em peso de oxigenados (Vieira de Mello et al., 1997). Por outro lado, óleos desterpenados com concentrações maiores de compostos oxigenados perdem a característica cítrica natural devido à falta de terpenos que contribuem com alguns odores específicos. Uma

vantagem óbvia dos óleos desterpenados é a redução de custos de armazenamento e transporte devido à sua grande redução de volume.

Os procedimentos comuns utilizados para separar os terpenos dos sesquiterpenos e compostos oxigenados são destilação a vácuo, destilação a vapor, extração com álcool e adsorção. As desvantagens desses processos incluem a degradação térmica dos produtos, baixo rendimento, baixa seletividade e a necessidade de remoção de solvente. Novos processos de separação, tais como ultrafiltração e extração supercrítica, têm sido objetos de estudos acadêmicos para superar as desvantagens dos métodos tradicionais de obtenção desses óleos essenciais de cítricos, assim como sua desterpenação ou mesmo a separação de seus componentes. Tais processos são relativamente econômicos do ponto de vista energético, mas eles geralmente requerem um investimento inicial maior.

A Tabela 1 relaciona a composição média do óleo de casca de laranja obtido por prensagem a frio (Owusu-Yaw et al., 1986). As composições e concentrações variam de acordo com o tipo de fruto cítrico (laranja [*Citrus sinensis*], limão [*Citrus limon*], lima [*Citrus aurantifolia*], bergamota [*Citrus aurantium* subsp. *bergamia*]), etc.), época de colheita (Vekiari et al., 2002) e grau de maturação (Blanco Tirado et al, 1995). A Tabela 2 apresenta a composição de terpenos de óleos de diversos frutos cítricos estudados por Steuer et al. (2001).

O componente mais abundante dos óleos de frutos cítricos é o d-limoneno, que pertence à classe dos monoterpenos, cuja fórmula molecular é $C_{10}H_{16}$. É um composto muito reativo e de grande interesse para a síntese de produtos químicos. Há várias aplicações para o d-limoneno. Ele é utilizado, por exemplo, em solventes de resinas, borracha, pigmentos, tintas, na fabricação de adesivos, etc. Além disso, ele é utilizado pelas indústrias farmacêutica e alimentícia como componente aromatizante 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, 2002).

Tabela 3 – Composição porcentual em peso do óleo de casca de laranja obtido por prensagem a frio (Owusu-Yaw et al., 1986).

| | | | | | |
|---------------------|-------|---------------------|------|----------------------|------|
| α -pineno | 0,46 | Citronelal | 0,05 | β -cariofileno | 0,03 |
| Sabineno | 0,27 | Linalol | 0,23 | β -copaeno | 0,02 |
| Mirceno/octanal | 2,04 | α -terpineol | 0,02 | β -farneseno | 0,02 |
| β -felandreno | 0,04 | Decanal | 0,24 | Valenceno | 0,05 |
| d-limoneno | 96,08 | Neral | 0,08 | β -sinensal | 0,04 |
| l-octanol | 0,03 | Geranial | 0,12 | α -sinensal | 0,02 |
| Nonanal | 0,06 | Dodecanal | 0,05 | Nootkatona | 0,02 |

Tabela 4 – Composição de terpenos de óleos de frutos cítricos (Steuer et al, 2001).

| Fruta | Concentração média - valores médios de cada componente em % | | | | | | |
|-----------------------------|---|---------|------------------|-----------------|----------|---------------------|-------------|
| | Limoneno | Mirceno | α -pineno | β -pineno | Sabineno | γ -terpineno | Terpinoleno |
| Toranja ^b | 94,8 | 1,8 | - | - | - | - | - |
| Laranja ^a | 95,1 | 1,8 | 0,6 | - | - | - | - |
| Tangerina ^c | 77,3 | 1,7 | 1,8 | 1,1 | - | 14,2 | 0,6 |
| Limão ^d | 68,6 | 1,5 | 1,9 | 12,1 | 1,7 | 8,7 | - |
| Laranja amarga ^e | 95,5 | 1,8 | 0,5 | - | - | - | - |
| Lima ^f | 49,9 | 1,3 | 1,4 | 4,2 | 0,5 | 12,3 | 6,2 |

^a *Citrus X paradisi*; ^b *Citrus sinensis*; ^c *Citrus deliciosa*; ^d *Citrus limon*; ^e *Citrus aurantium*; ^f *Citrus aurantifolia*.

Entre os terpenos oxigenados, encontram-se a maior parte dos componentes responsáveis pelo aroma e odor do óleo de cítricos, tais como o linalol e o citral. O linalol, um álcool monoterpênico, tem leve odor floral. O citral é uma mistura de dois aldeídos monoterpênicos isoméricos, o neral e o geranial. O citral é uma importante matéria-prima para a produção de compostos como a vitamina A, β -caroteno e ionona.

3. Introdução aos fluidos supercríticos

Durante um pouco mais de duas décadas tem ocorrido um interesse substancial em fluidos supercríticos, tanto na comunidade acadêmica como na indústria, para sua utilização em diversas aplicações. Este interesse advém do comportamento característico de um fluido puro próximo do ponto crítico.

A expressão “supercrítico” refere-se ao fato de que uma substância se encontra em uma condição de temperatura e pressão acima dos valores críticos. A temperatura crítica de uma substância é definida como a temperatura acima da qual uma substância pura gasosa não pode ser liquefeita, independentemente da pressão aplicada. Por conseguinte, a pressão crítica é definida como a pressão de vapor do gás na temperatura crítica. Isto é bem ilustrado na Figura 1 que claramente mostra a correspondência da região do fluido supercrítico com os estados sólido, líquido e gasoso. As curvas representam condições onde duas fases coexistem e, no ponto triplo, as três fases coexistem. No ponto crítico, as fases gasosa e líquida tornam-se idênticas, isto é, só uma fase existe.

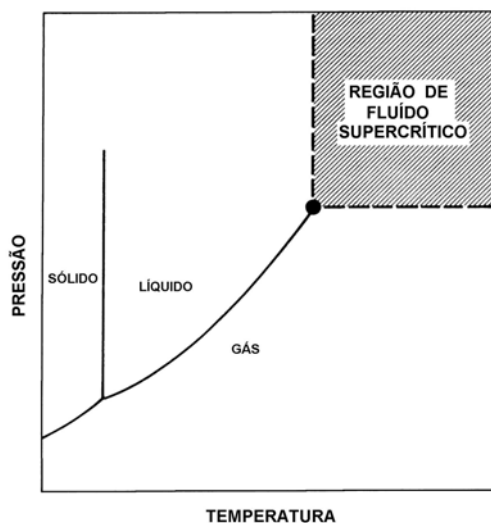


Figura 2 – Diagrama de fase de um componente puro (McHugh e Krukoniš, 1994).

Uma particularidade desses sistemas é possibilidade de se converter um componente puro no estado líquido em gás (e vice versa) sem transição de fases, através da região supercrítica, por empregar uma combinação de mudanças de temperaturas isobáricas com mudanças de pressões isotérmicas.

Uma substância no estado de fluido supercrítico não é nem um gás, nem um líquido e é descrita melhor como uma fase intermediária aos dois extremos, pois se assemelha tanto a um gás, em vista de sua baixa viscosidade e alta difusividade, como a um líquido, em vista de sua alta densidade. Uma comparação dos valores típicos para densidade, viscosidade e difusividade de gases, líquidos e fluidos supercríticos (FSC) está apresentada na Tabela 3.

A baixa viscosidade e a alta difusividade dos fluidos supercríticos fazem-nos excelentes meios de reações quando comparados com líquidos. As perdas de carga em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) são de 10 a 100 vezes superiores às obtidas em cromatografia supercrítica devido aos fluidos supercríticos possuírem viscosidades semelhantes às do gás. Esses equipamentos podem utilizar colunas cromatográficas tão longas quanto às utilizadas em cromatografia gasosa (GC).

Tabela 3 – Comparação entre algumas propriedades físicas e de transporte típicas de gases, líquidos e fluidos supercríticos (FSC).

| Propriedade | Gás | FSC | Líquido |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Densidade (kg/m^3) | 1 | 100-800 | 1000 |
| Viscosidade (Pa·s) | $1,0 \times 10^{-5}$ | $(0,5-1,0) \times 10^{-4}$ | $(0,5-1,0) \times 10^{-3}$ |
| Coefficiente de difusão (m^2/s) | $(0,1-1,0) \times 10^{-5}$ | $(0,1-1,0) 10^{-7}$ | $1,0 \times 10^{-9}$ |

Os dados para o dióxido de carbono representados na Figura 2 mostram que a difusividade em fluidos supercríticos aumenta continuamente com o aumento da temperatura.

A Figura 3 mostra que pequenas variações operacionais de pressão e temperatura ocasionam variações elevadas na viscosidade do dióxido de carbono.

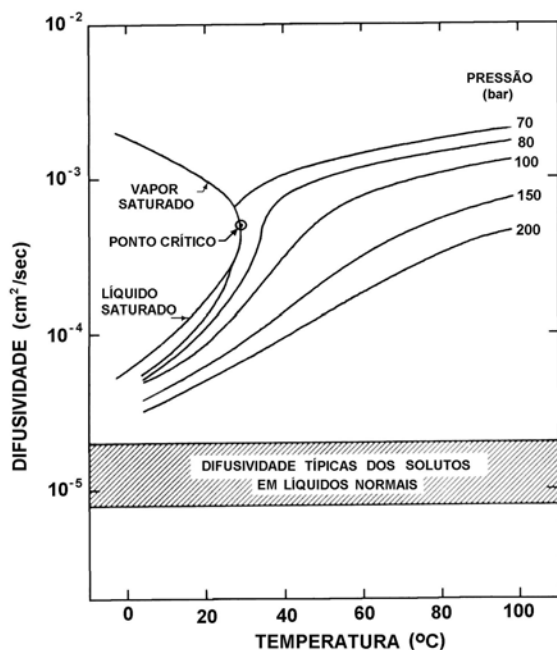


Figura 3 – Comportamento da difusividade do CO₂ (McHugh e Krukonis, 1994).

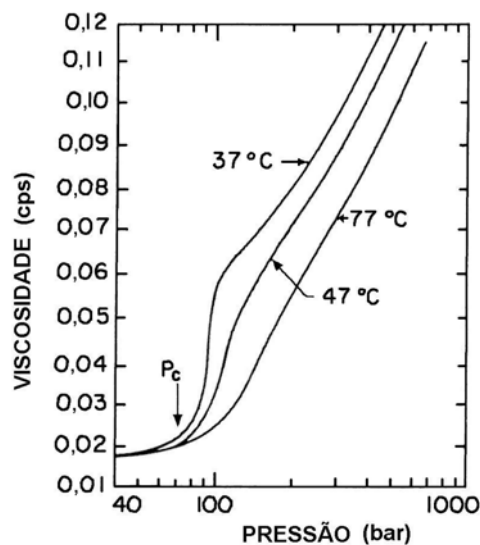


Figura 4 – Comportamento da viscosidade do CO₂ (McHugh e Krukonis, 1994).

Por outro lado, a alta densidade dos fluidos supercríticos contribui para uma significativa capacidade de solvatação. Seu poder solvente pode ser variado continuamente de densidades próximas ao líquido, onde o fluido tem alto poder solvente, para uma densidade próxima de um gás, onde o fluido tem baixo poder solvente. A pressão e a temperatura podem ser utilizadas para regular a densidade, que regula o poder solvente de um fluido supercrítico. Esse comportamento pode ser observado na Figura 4.

Nota-se no gráfico da Figura 4 que o fluido é altamente compressível na região próxima ao ponto crítico e pequenas mudanças na temperatura ou pressão resultam em

grandes mudanças de densidade. Longe do ponto crítico, mas ainda na região supercrítica, essas variações da densidade se tornam mais moderadas.

Essa maleabilidade do poder solvente de um fluido supercrítico é uma característica única, que pode ser aproveitada com vantagem para extrair e recuperar produtos de matrizes ou misturas de vários componentes. Considerando solubilidade ideal, a seletividade de um fluido supercrítico dependerá diretamente da razão entre as pressões de vapor dos solutos. Assim, por reduzir continuamente a densidade do fluido o extrato pode ser fracionado em numerosos componentes, até se eles têm volatilidades similares (Johnston, 1989).

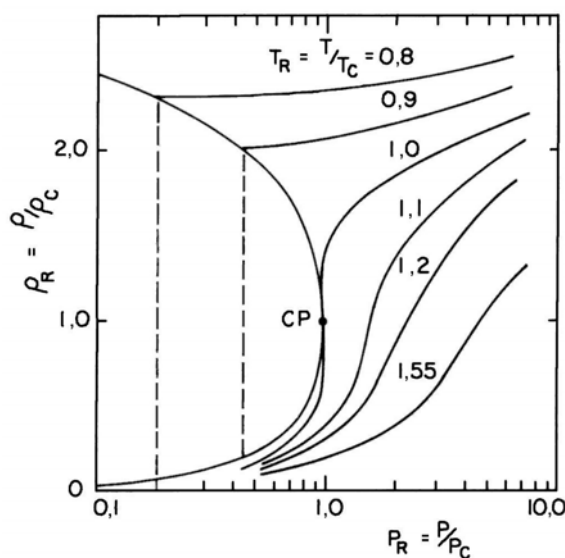


Figura 4 – Diagrama de fases densidade-pressão (McHugh e Krukoni, 1994).

Tudo isso faz, dos fluidos supercríticos, os solventes com melhores características de transporte que os típicos solventes líquidos.

As propriedades críticas de alguns solventes utilizados como fluidos supercríticos estão listadas na Tabela 4. Uma atenção especial tem sido dada às propriedades do dióxido de carbono. Suas propriedades críticas moderadas ($T_c = 31,4 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_c = 73,8 \text{ bar}$) permitem o

processamento a temperaturas próximas ao ambiente e sob pressões modestas (80 a 200 bar). Outras vantagens do dióxido de carbono são a sua não toxicidade, sua não combustibilidade e sua inocuidade ao meio ambiente. Ele pode ser amplamente utilizado pelas indústrias de alimentos, farmacêutica e de cosméticos, onde as operações de extração e fracionamento têm de ser processadas a temperaturas as mais próximas possíveis a do ambiente para evitar degradação térmica.

Tabela 4 – Condições críticas para vários solventes supercríticos. (Reid et al., 1988)

| Fluido | Temperatura crítica (K) | Pressão crítica (bar) |
|---------------------|-------------------------|-----------------------|
| Dióxido de carbono | 304,1 | 73,8 |
| Etano | 305,4 | 48,8 |
| Etileno | 282,4 | 50,4 |
| Propano | 369,8 | 42,5 |
| Propileno | 364,9 | 46,0 |
| Trifluormetano | 299,3 | 48,6 |
| Clorotrifluormetano | 302,0 | 38,7 |
| Triclorofluormetano | 471,2 | 44,1 |
| Amônia | 405,5 | 113,5 |
| Água | 647,3 | 221,2 |
| Ciclohexano | 553,5 | 40,7 |
| n-pentano | 469,7 | 33,7 |
| Tolueno | 591,8 | 41,0 |

Contudo, pode haver desvantagens na utilização do dióxido de carbono puro, pois seu poder solvente é limitado, isto é, somente componentes de baixa polaridade são solúveis num nível aceitável. Mas a introdução de uma pequena quantidade (0,1 a 5 %) de um ou mais co-solventes aumenta o poder solvente ou seletividade do fluido. (p ex, Eckert e Knutson, 1992;

Ke et al., 1996). Estes co-solventes modificam, drasticamente, o equilíbrio de fases e a capacidade solvente de uma substância e, ao mesmo tempo, mantém sua flexibilidade. Diferente do dióxido de carbono, os co-solventes podem formar complexos doadores-receptores de elétrons com alguns solutos polares, tais como ligações de hidrogênio, influenciando, notavelmente, as solubilidades e seletividades do fluido.

A Tabela 5 mostra o aumento de solubilidade (y) observado em alguns sistemas, por adição de co-solventes simples ao dióxido de carbono supercrítico.

Tabela 5 – Efeito da adição de co-solventes na solubilidade (y) de alguns solutos em CO₂ supercrítico a 35 °C. Dados de Wong e Johnston (1986) e Dobbs e Johnston (1987).

| Soluto | Co-solvente | $y_{\text{ternária}} / y_{\text{binária}}$ |
|-----------------------|---------------------|--|
| Acridina | 3,5 % de metanol | 2,3 |
| Ácido 2-aminobenzóico | 3,5 % de metanol | 7,2 |
| Colesterol | 9 % de metanol | 100 |
| Hidroquinona | 2 % tributilfosfato | > 300 |

Mas outros problemas podem surgir quando se utilizam co-solventes. Muitos desses co-solventes são tóxicos e não podem ser amplamente utilizados em indústrias de alimentos. A água é naturalmente aceitável e é utilizada em extração de produtos vegetais, não importando sua baixa solubilidade em dióxido de carbono.

3.1. Aplicações da tecnologia dos fluidos supercríticos

Muitas das aplicações originalmente propostas para utilizar fluidos supercríticos foram abandonadas, pois logo se tornou claro que não havia vantagens em relação a outros métodos existentes, pois os equipamentos para altas pressões necessários para trabalhar com fluidos supercríticos eram caros e os métodos alternativos estavam estabelecidos e aplicá-los requeria

pouco esforço em pesquisa e desenvolvimento. Todavia, as pesquisas com os fluidos supercríticos e suas utilizações continuaram intensas e continuam assim até hoje. Não obstante esses esforços dos pesquisadores, a extração por fluidos supercríticos – a aplicação mais extensivamente estudada e utilizada – permanece sendo uma tecnologia relativamente nova, com cada processo supercrítico requerendo, essencialmente, um novo projeto com seus concomitantes custos e incertezas. (Teja e Eckert, 2000)

Naturalmente, há casos onde o processo supercrítico é mais econômico e outros em que o custo do processo não é importante, como ocorre com produtos de alto valor agregado, por exemplo. No processo de extração supercrítica, o maior custo operacional é, amiúde, o de mão de obra operacional, exceto para unidades industriais muito grandes. Para operar uma unidade extrativa são necessárias geralmente duas pessoas devido ao manuseamento das matérias-primas e dos rejeitos do processamento que não podem ser totalmente automatizados. Por outro lado, para fracionamento por fluido supercrítico, o custo de mão de obra operacional é menor visto que a unidade de fracionamento pode ser operada de modo contínuo, sem supervisão permanente (Perrut, 2000).

Há também fatores ambientais e de saúde que podem ditar a utilização de inócuos solventes supercríticos, como é o caso de solventes utilizados na manufatura de alimentos. Qualidade superior e agregação de valor ao produto por processamento via dióxido de carbono supercrítico também podem determinar a utilização dessa tecnologia. Há, também, alguns casos em que os processos tradicionais são simplesmente inadequados e, fazer uso dos fluidos supercríticos, oferece uma solução viável. Isto ocorre quando o produto é termicamente degradável, tem morfologia singular ou quando a contaminação por solvente deve ser evitada. A longo prazo, os fluidos supercríticos serão amplamente utilizados como meio de reação porque as suas propriedades ajustáveis são altamente atrativas e permitem reduzir as limitações de difusão das cinéticas das reações químicas.

3.1.1. Processos de separação - extração, fracionamento e purificação.

Algumas das aplicações, em escala comercial, em processos de separação e processamento de materiais com fluidos supercríticos, bem como daquelas sob investigação, serão brevemente discutidas nos próximos parágrafos. As referências bibliográficas dessas aplicações estão em Perrut (2000) e em Teja e Eckert (2000).

Muitas unidades industriais de grande escala estão operando através do mundo para extração de material sólido natural, principalmente para ingredientes de alimentos e fitofarmacêuticos. Descafeinação de café e de chá e extração de lúpulo são as mais antigas das aplicações industriais de processamento de alimentos por fluidos supercríticos em grande escala. Outras muitas aplicações industriais são projetadas para tirar proveito da elevada seletividade dos fluidos supercríticos com custos atrativos relacionados com operação contínua: o fracionamento de polímeros (característico de lubrificantes, produtos farmacêuticos, etc), a produção de aromas obtidos de bebidas fermentadas e de destiladas, ácidos graxos poliinsaturados, compostos ativos de fermentações, a redução de poluição em cursos de água, etc.

Os aromatizantes e as fragrâncias extraídos com dióxido de carbono supercrítico são de qualidade organoléptica alta, muito próxima ao material natural. Além disso, a ausência de qualquer resíduo de solvente orgânico é um aspecto muito favorável para esses produtos. Porém, este mercado não será muito promissor a curto prazo. A experiência tem mostrado que a maior parte do mercado consumidor de aromas e fragrâncias não está disposta a pagar um valor suplementar para substituir um produto clássico por um de maior grau de pureza processado por dióxido de carbono. Esses mesmos usuários têm relutado em incorporar um componente “melhor” em suas composições porque suas composições teriam de ser reconsideradas. Estas são as razões dos extratos obtidos por dióxido de carbono continuarem, até o momento, restrito a alguns nichos, tais como aromatizantes e fragrâncias de alta pureza

(como a baunilha), frações de extratos impossíveis de obter facilmente por processos clássicos (tais como pimenta, páprica, e gengibre) ou frações que devem ser restritas de solventes (tais como aromas de rum, conhaque, uísque, etc) Contudo, parece que esse panorama está mudando e o futuro do mercado de aromatizantes e fragrâncias extraídos com dióxido de carbono supercrítico parece, agora, muito mais promissor do que se pensava a poucos anos atrás.

Ingredientes de alimentos também são extraídos ou refinados por processos com fluidos supercríticos: coloríficos (p ex, desodorização de coloríficos; a cor alaranjada da calêndula; carotenóides do óleo de palma, mariscos ou cenouras; etc), preservantes antioxidantes (p ex, desodorização do extrato de alecrim), agentes de textura (p ex, purificação de lecitina) e produtos de baixo teor de gordura (p ex, pó de gema-de-ovo).

Nutracêuticos também podem ser extraídos de várias fontes naturais: a extração supercrítica de plantas medicinais (p ex, extrato de camomila), ou o fracionamento supercrítico de óleos, constituem um crescente mercado para substituir extratos obtidos com solventes orgânicos e produzem produtos de qualidade superior. Algumas matérias primas são utilizadas para eliminação de pesticidas (p ex, ginseng) ou para desodorização ou purificação (p ex, óleo de peixe). Como o mercado de nutracêuticos tem crescido rapidamente, abrem-se muitas portas para sua extração ou fracionamento por fluidos supercríticos visto que o problema de custos é menos sensível nestes casos, quando comparado com o mercado de alimentos e de produtos de perfumaria.

Os princípios ativos de produtos farmacêuticos e de cosméticos oferecem muitas oportunidades para a utilização dos fluidos supercríticos porque eles podem ser extraídos, fracionados e purificados tanto de matérias-primas naturais, como de sintéticas. Exemplos: fracionamento de moléculas ativas de materiais naturais, fracionamento para eliminação de solventes residuais (p ex, nos medicamentos sintéticos), de monômeros (p ex, nos reforços ou

implantes poliméricos) ou outro poluente tóxico. Entretanto, a mais promissora aplicação parece ser a manufatura de novos *drug delivery systems* baseados no projeto de partículas: preparação de micro ou nanopartículas para aumentar a bio-eficácia de moléculas pouco solúveis; preparação de microesferas ou microcápsulas para o desprendimento sustentado de medicamentos; preparação de micropartículas para inalação; etc.

Extração e fracionamento continuarão a ser importantes áreas de pesquisa e aplicação dos fluidos supercríticos. Conseqüentemente, à medida que aumentar o número de produtos comercializados, serão necessários conhecimentos básicos de solubilidade, extratibilidade e pureza dos materiais. É apropriado ressaltar que o comportamento das fases dos solutos, em um fluido supercrítico, deve ser conhecido com precisão para um projeto confiável do processo e o considerável empenho dos pesquisadores nessa área deve continuar no futuro. Contudo, continuará a existir uma necessidade crescente de propriedades de transporte, projeto de processos e estudos de simulação.

3.1.2. Processamento de materiais

O processamento com fluidos supercríticos oferece rotas para o desenvolvimento de “novos” materiais. Este interesse ocorre, especialmente, no caso dos materiais poliméricos onde pode haver a utilização de fluidos supercríticos, como meio de polimerização (em substituição aos solventes orgânicos convencionais) e como reagentes (em reações de polimerização), pois tem demonstrado ser viável em muitos destes estudos. Um aspecto de muito interesse é que as propriedades do polímero – seu peso molecular e a distribuição do seu peso molecular, assim como sua microestrutura e morfologia – podem ser controladas nessas reações e assim ser ajustadas para aplicações específicas.

Fluidos supercríticos, tais como o dióxido de carbono, também reduzem a temperatura de transição vítrea do polímero e facilitam sua impregnação por aditivos, medicamentos,

tintas e outros polímeros. Um polímero no estado fundido ou dissolvido pode ter sua viscosidade reduzida na presença de fluidos supercríticos, que pode conduzir a novas metodologias para a produção de filmes poliméricos, membranas, fibras, espumas, compósitos e estruturas porosas.

Outro potencial de aplicação dos fluidos supercríticos consiste no processamento de material inorgânico, via reações de síntese ou da decomposição dos precursores solúveis. Assim, aplicando os fluidos supercríticos, filmes de metal, óxidos magnéticos e outros materiais têm sido produzidos por deposição, microemulsão e técnicas sol-gel.

Outros tratamentos de materiais que utilizam fluidos supercríticos são: purificação e expansão de polímeros; impregnação de materiais porosos (p ex, polímero, madeira, papel, etc.); projeto de partículas, especialmente para a manufatura de tintas e de *delivery systems* (p ex, pesticidas, conservantes, medicamentos, etc.); secagem de aerogéis utilizados em materiais refratários de alta performance; tratamento de coberturas e superfícies; remoção de ligantes de cerâmicas; e preparação de fibras de carbono e ligas de carbono.

Tratamento de superfícies também tem recebido grande atenção dos pesquisadores na aplicação dos fluidos supercríticos de modo a evitar solventes orgânicos: desengraxantes de metais e limpadores a seco, tintura têxtil, aplicações de coberturas, etc.

4. Propriedades de transporte em fluidos supercríticos

A aplicação dos fluidos supercríticos como solventes em processos industriais pode aumentar, substancialmente, a qualidade de produtos de alto valor agregado e também possibilita o desenvolvimento de novas técnicas de produção. Assim, têm-se publicado estudos de viabilidade da extração supercrítica de diversos componentes para a indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica.

Porém, nestes estudos, a qualidade do produto obtido é o enfoque principal e o conhecimento efetivo de transferência de massa em fluidos supercríticos ainda continua insuficiente, tanto do ponto de vista dos fundamentos como das aplicações. As propriedades termofísicas dos fluidos supercríticos e de suas misturas (coeficientes de difusão, viscosidades e condutividades térmicas) podem ser utilizadas com vantagens em projetos de plantas de processos químicos visto que essas ditam as dimensões de um determinado estágio do equipamento, enquanto as propriedades de equilíbrio geralmente determinam sua viabilidade.

O conhecimento atual de transferência de massa em fluidos supercríticos ainda não é suficiente para resolver os problemas que acontecem durante uma extração supercrítica. O problema principal consiste na dificuldade de se saber o que realmente ocorre dentro de uma matriz sólida. Naturalmente, às vezes não há nenhuma real necessidade do conhecimento exato dos mecanismos que acontecem dentro da fase sólida e o emprego de relações semi-empíricas são suficientes para o desenvolvimento do processo (Reverchon e Poletto, 1992).

Porém, a disponibilidade de dados fundamentais de transferência de massa permite a obtenção de correlações teóricas que podem descrever, de maneira eficiente, a transferência de massa em condições de processo. Por outro lado, a falta de dados de transferência de massa impõe a necessidade de trabalho intensivo em instalações piloto e o conseqüente acréscimo nas despesas com equipamento.

Em geral, a avaliação de transferência de massa em fluidos supercríticos está relacionada a dois problemas principais:

- ✓ a não disponibilidade de coeficientes de difusão dos solutos nos fluidos supercríticos;
- ✓ a ausência de equações apropriadas de número de Sherwood (Sh) como uma função do número de Reynolds (Re) e do número de Schmidt (Sc) para projetar o equipamento de processo extrativo.

Em muitas revisões abordando fluidos supercríticos (p ex, Johnston, 1983; Paulaitis et al., 1983; Brennecke e Eckert, 1989; Liong et al., 1991; Suárez et al., 1998) têm se evidenciado a grande falta de dados experimentais de difusividades binárias. Há relativamente poucos conjuntos de dados de coeficientes de difusão binários disponíveis na faixa de condições supercríticas em que há interesse em operações de separação ($1 < T_r < 1,5$ e $1 < \rho_r < 2,5$, sendo T_r e ρ_r a temperatura e a densidade reduzidas do solvente, respectivamente), como, por exemplo, é o caso dos componentes de óleos essenciais. Nos últimos anos, os pesquisadores têm reavivado o interesse na medição dessas propriedades para diversos solutos em fluidos supercríticos, especialmente em dióxido de carbono.

A seguir, será delineada uma breve introdução aos coeficientes de difusão binários em fluidos supercríticos, destacando a importância deles para os coeficientes de transferência de massa. Subseqüentemente, serão descritas as técnicas experimentais de medição de coeficientes de difusão. O método cromatográfico é particularmente enfatizado em virtude de ser o suporte experimental deste trabalho.

4.1. Coeficientes de difusão binários

O coeficiente de difusão binário (D_{12}) é a constante de proporcionalidade entre o fluxo molecular da espécie (ou difusão) e seu gradiente de composição. Para definir o fluxo de difusão é necessário especificar a estrutura ou forma de referência com respeito à qual o fluxo

é medido. Há muitas estruturas de referência que podem ser utilizadas (Bird et al., 1960, Cussler, 1984). Uma estrutura de volume-fixa de referência é normalmente adotada porque permite facilmente relacionar os coeficientes de difusão medidos em ensaios experimentais.

Para uma mistura binária simples, isotérmica, isobárica e na ausência de um campo de força externo, as equações de fluxo são dadas pela lei de Fick, Equações (1) e (2):

$$J_1 = -D_{12} \frac{\partial C_1}{\partial z} \quad (1)$$

$$J_2 = -D_{21} \frac{\partial C_2}{\partial z} \quad (2)$$

onde C_1 e C_2 são as concentrações molares dos dois respectivos componentes 1 e 2, J_1 e J_2 são fluxos molares relacionados pela equação de conservação, Equação (3):

$$V_1 J_1 + V_2 J_2 = 0 \quad (3)$$

onde V_1 e V_2 são volumes parciais molares. Para as condições descritas pode ser facilmente mostrado que $D_{12} = D_{21}$.

O coeficiente de difusão D_{12} é uma constante positiva, com dimensão usual em metros quadrados por segundo, caracterizado pelo estado termodinâmico do fluido, i.e., ele é uma função da temperatura, composição e densidade ou pressão do sistema. Em geral, o processo de difusão é normalmente acompanhado por pequenos gradientes de temperatura e pressão, mas estes efeitos não são significativos, sendo com frequência desprezíveis a nível microscópico (Bird et al., 1960). Em geral, o coeficiente de difusão binário diminui com a pressão a temperatura constante e aumenta com a temperatura a pressão constante.

Na prática, uma extração supercrítica lida com misturas multicomponentes em condições extremas de temperatura e pressão. Todavia, as teorias mais consistentes de difusão multicomponentes surgiram da difusão mútua de dois componentes de uma mistura binária isotérmica na região de gás rarefeito, quer por considerar uma teoria atômico-molecular (na qual uma molécula irá se mover por causa das diferenças em sua população relativa e de diferenças cinéticas), ou então por considerar a termodinâmica irreversível (onde existe um fluxo líquido de um determinado componente devido ao gradiente de seu potencial químico) (Bueno et al., 2001).

Os esforços atuais dos pesquisadores em determinar coeficientes de difusão binários estão plenamente justificados por duas razões:

- ✓ Em primeiro lugar, todas as formas de coeficientes globais de transferência de massa, inclusive as definições mais complexas de coeficientes de difusão multicomponentes já introduzidas, ou que estão se consolidando, através dos modelos clássicos principais, podem ser previstas e estimadas como funções de difusividades binárias recíprocas (Figura 5);
- ✓ Em segundo lugar, a dependência dos coeficientes de difusão binários com a temperatura, pressão e composição não está explicada em uma vasta região de estado termodinâmico e os métodos para suas correlações e/ou previsões estão longe de serem definitivos.

Assim, um dos desafios dos pesquisadores consiste em aproximar os valores preditos de coeficientes de difusão a saídas de coeficientes de difusão experimentais, com estes dois coeficientes sendo tão próximos quanto possível dos coeficientes de difusão fenomenológicos. Esse trabalho envolve um planejamento experimental tão otimizado quanto possível, adquirindo uma grande quantidade de dados particulares para obter resultados úteis que sejam válidos em correlações generalizadas.

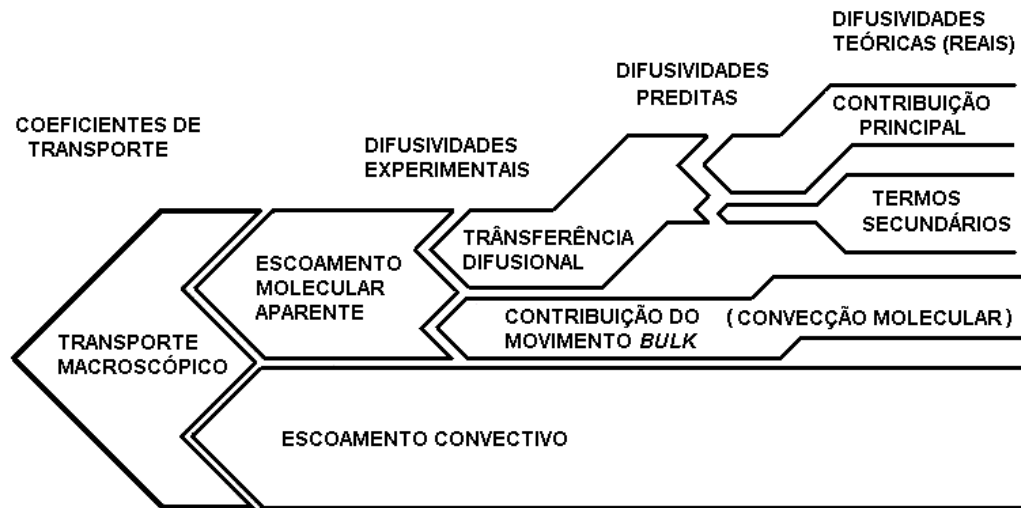


Figura 5 – Contribuições para as propriedades cinéticas de transferência de massa medidas experimentalmente. Adaptado de Bueno et al. (2001).

4.2. Técnicas experimentais de medições de coeficientes de difusão

Coeficientes de difusão são geralmente muito difíceis de medir com precisão. As técnicas rudimentares proporcionam dados escassos e divergentes. Técnicas mais sofisticadas, baseado em experiências levadas a cabo debaixo de severas condições limitadoras, requerem grande quantidade de equipamentos periféricos.

O projeto do aparato para medir coeficientes de difusão em fluidos supercríticos é complicado devido a vários fatores. Por exemplo, os métodos que proporcionam resultados confiáveis na região de pressões baixas não são apropriados a pressões altas porque a dependência inversa do coeficiente de difusão, em função da pressão, resulta em experiências com tempo excessivamente longo nesses equipamentos. Por exemplo, a medida de coeficientes de difusão em uma mistura de gás a pressão atmosférica pode levar 5 horas com uma técnica que utiliza pressões baixas enquanto que, com uma pressão de 100 bar, a mesma técnica poderia levar 20 dias (Vesovic e Wakeham, 1991).

Outra dificuldade surge ao se tentar obter uma amostra representativa para medidas sem perturbar o sistema em equilíbrio. O custo, a não disponibilidade comercial dos

equipamentos, as dificuldades em medir com precisão e em manter as pressões e temperaturas uniformes durante os ensaios também são desvantagens neste tipo de pesquisa. É necessário o controle preciso da pressão e da temperatura para minimizar os efeitos de convecção natural e forçada. Quanto à convecção forçada, esta pode ser eliminada por um projeto cuidadoso da instrumentação. Por outro lado, a principal contribuição para a convecção natural em um processo de transporte de massa em fluidos supercríticos advém dos altos gradientes de densidade no sistema. Estes gradientes são gerados conforme o soluto se dissolve no fluido e podem ser comprovados pelos grandes volumes parciais molares que são característicos de sistemas solutos-fluidos supercríticos, particularmente na região de alta compressibilidade.

Levando em conta as considerações dos parágrafos precedentes, os métodos mais apropriados para medidas de coeficientes de difusão em fluidos supercríticos parecem ser aqueles baseados na técnica de dispersão de Taylor, que não é um método comprovadamente confiável a pressões baixas (Vesovic e Wakeham, 1991).

4.2.1. Técnicas de dissolução de sólidos

Estas técnicas, também conhecidas como métodos geométricos, envolvem o estabelecimento de um gradiente inicial de concentrações, baseando-se na medição de velocidade a que o soluto se difunde de uma célula de volume finito para uma camada externa de solvente. Sua aplicação fundamental consiste na obtenção de difusividades de sólidos. São técnicas que apresentam diversas variantes a nível experimental: pode-se utilizar células em tubo capilar ou outra geometria, gradientes de concentração independentes ou não do tempo, solvente estacionário na célula ou o solvente fluindo através da célula, etc.

Um trabalho extensivo, deveras o pioneiro em coeficientes de difusão em fluidos supercríticos, foi levado a cabo pelo grupo de pesquisa de Tsekanskaya (Tsekanskaya e Iomtev, 1962). O método é bastante simples e a determinação de coeficientes de difusão de

sólidos é executada sem a necessidade de analisar a fase fluida supercrítica. A técnica de dissolução sólida envolve o uso de uma célula de difusão no qual o tablete, feito de material sólido puro comprimido, é deixado dissolver e difundir no fluido supercrítico.

Este grupo de pesquisadores desenvolveu dois tipos diferentes de células de difusão: o fechado, onde nenhum volume livre está presente para amortecer as flutuações de pressão que ocorrem conforme o soluto se dissolve no fluido supercrítico; e a célula de difusão aberta, desenvolvida para superar as desvantagens à célula de difusão fechada. A célula fechada pode ser satisfatoriamente utilizada para substâncias muito pouco solúveis em fluidos supercríticos, mas para substâncias mais solúveis deve ser utilizada a célula aberta. O equipamento de célula aberta consiste em três seções, mostradas na Figura 6.

O tablete sólido é mantido no fundo da câmara e imediatamente acima está situada a câmara de difusão que consiste em um tubo preenchido com barras de ferro maciças paralelas. Os canais entre as barras permitem o soluto dissolvido difundir de uma extremidade a outra, minimizado assim a convecção. No topo está a câmara de volume livre para assegurar a pressão constante do sistema: o volume desta câmara deve ser consideravelmente maior que o volume da câmara de difusão, de fato, aproximadamente seis vezes o volume da câmara de difusão.

Algumas suposições são feitas: os coeficientes de difusão são independentes da composição e o soluto que se difunde não penetra na câmara de volume livre. A seguinte descrição do processo de difusão, Equação (4), pode ser empregada para uma célula de difusão fechada (Crank, 1975):

$$\frac{m_2}{LsC_{sat}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{12} t}{4L^2}\right] \quad (4)$$

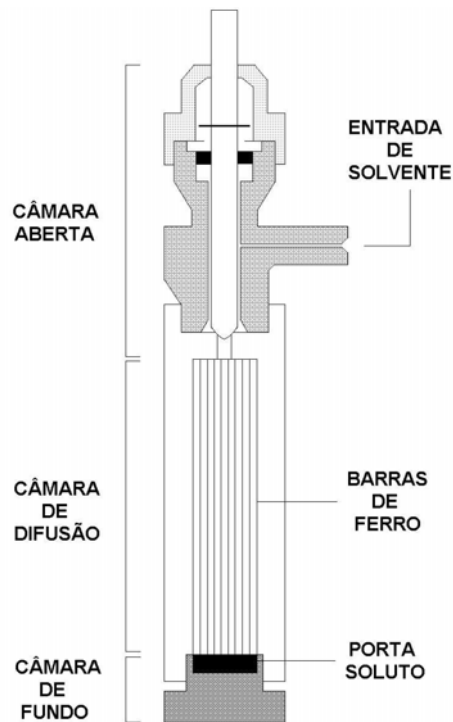


Figura 6 – Esquema de uma célula de câmara aberta (Tsekhanskaya 1971; Iomtev e Tsekhanskaya, 1964).

onde m_2 é a massa do sólido que difundiu do tablete, L é o comprimento da câmara de difusão, s é a área da secção transversal para difusão, C_{sat} é a concentração de saturação do soluto, D_{12} é o coeficiente de difusão do soluto (subscrito 2) no fluido supercrítico (subscrito 1) e t é o tempo levado para a difusão.

Os autores mostraram, que com a seguinte restrição, Equação (5):

$$\frac{m_2}{LsC_{sat}} < 0,6 \quad (5)$$

a Equação (4) também pode ser utilizada para uma célula de difusão aberta. Assim, por determinar somente a mudança de peso do tablete em um período de tempo, os coeficientes de difusão podem ser obtidos dentro da incerteza experimental informada pelos autores, de 2 a 8 %.

Posteriormente, com uma técnica envolvendo escoamento laminar plenamente desenvolvido em um canal retangular horizontal, estando a superfície inferior do canal coberta com o soluto de interesse, mediu-se coeficientes de difusão binários de solutos pouco voláteis (naftaleno, ácido benzóico e 2-naftol) em dióxido de carbono e em hexafluoreto sulfúrico supercrítico (Debenedetti e Reid, 1986).

Nesta técnica, o soluto é difundido para o solvente conforme o fluido supercrítico escoava sobre ele e a solução parcialmente saturada é então conduzida através de uma válvula reguladora aquecida. O soluto precipitado é coletado em dois tubos em forma de U, imerso em um banho de gelo, e o escoamento do solvente é determinado pela leitura do medidor em um ensaio sem o soluto. Conhecida a quantidade de solvente utilizada, o coeficiente de difusão é avaliado pela pesagem do soluto recuperado após sua precipitação. Apesar da análise extensiva dos aspectos de transferência de massa publicada pelos autores, o erro dos coeficientes de difusão obtidos foi estimado em 22 %. Este alto erro mostra as complicações e incertezas introduzidas pelo uso de um canal retangular para sistemas de fluidos supercríticos, devido à importância relativa da convecção natural, que é duas ordens de grandeza superior em fluidos supercríticos do que em líquidos normais. Por exemplo, no estudo da difusão de ácido benzóico em CO₂ a 318 K e 160 bar, uma rotação de 90 ° do canal retangular que continha o soluto, em relação à corrente do solvente, originou uma difusividade aparente de 550 % superior à real.

Mais recentemente foi desenvolvido por Knaff e Schlünder (1987) o chamado método do estado pseudo-estacionário para medir coeficientes de difusão. Os autores utilizaram este método para estudar sólidos sublimáveis, naftaleno e cafeína, em dióxido de carbono supercrítico, mas ele é usualmente utilizado para a medição de coeficientes de difusão em líquidos.

O aparato utilizado pelos autores consistia em um cilindro metálico perfurado com cinco orifícios capilares de diâmetros diferentes. Os capilares eram parcialmente cheios com os componentes sólidos para os quais o coeficiente de difusão devia ser determinado e a amostra era colocada no vaso de extração. Durante os ensaios o escoamento do fluido supercrítico ocorre sobre o capilar, o sólido se dissolve e difunde desde a interface até ao topo do capilar e daí para fora do capilar onde está a região de escoamento do solvente. Conforme o sólido se dissolve, a interface (sólido-fluido) se retrai para o fundo do capilar. A representação de uma célula de difusão em tubo capilar encontra-se na Figura 7.

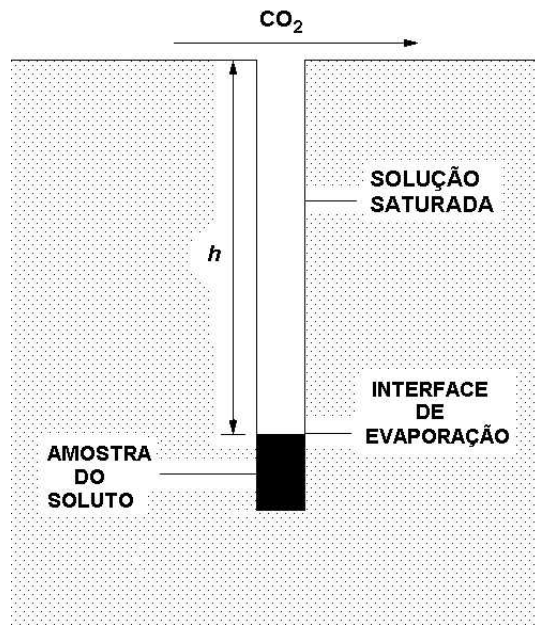


Figura 7 –Evaporação em um soluto em um tubo capilar de uma célula de difusão. Adaptado de Knaff e Schlünder (1987).

A teoria para determinar os coeficientes de difusão neste caso tem seus fundamentos em transferência de massa e balanço de massa. A transferência de massa do componente 2 (soluto) é dada pela Equação (6):

$$N_2 = \frac{\rho_1 D_{12} A Y_{sat}}{h} \quad (6)$$

É assumido que a composição do soluto à entrada do capilar é zero, que o perfil de concentração é linear ao longo dos eixos de difusão e que a taxa de remoção de soluto da entrada do capilar, pelo escoamento do solvente, excede a taxa na qual o soluto é transportado até a entrada do capilar pelo processo de difusão. Portanto, o balanço de massa para o soluto que difunde no vaso capilar é dado pela Equação (7):

$$N_2 = \frac{A \rho_2}{M_2} \frac{dh}{dt} \quad (7)$$

onde N_2 é o fluxo molar do soluto, Y_{sat} é a concentração molar de saturação do soluto, ρ_1 é a densidade molar do fluido, ρ_2 é a densidade do soluto, A é a área transversal do capilar, M_2 é a massa molar de soluto e h é comprimento da entrada do capilar até a frente de evaporação. A solução analítica, Equação (8), é determinada combinando as Equações (6) e (7),

$$D_{12} = \frac{\rho_2 (h_f^2 - h_i^2)}{M_2 \rho_1 Y_{sat} 2 \Delta t} \quad (8)$$

onde h_i e h_f são as posições da interface de evaporação no início e ao final da experiência, respectivamente, e Δt é o tempo decorrido do ensaio.

O coeficiente de difusão pode ser determinado utilizando a Equação (8) por medir o comprimento da entrada do capilar até a frente de evaporação, no início e ao término do ensaio. Os autores (Knaff e Schlünder, 1987) publicaram coeficientes de difusão para os sistemas naftaleno e cafeína em dióxido de carbono supercrítico com erro aproximado de 11 %, determinados pela média das medidas nos cinco capilares. Como exposto nos parágrafos

precedentes, nenhuma análise do escoamento do solvente foi empregada para avaliação de coeficientes de difusão. Eles foram determinados pela distância que o soluto retrocede no vaso capilar em um determinado período de tempo. A principal desvantagem deste método é o tempo necessário para executar cada ensaio, que pode ser de até 32 horas.

4.2.2. Espectroscopia de foto-correlação

O princípio da espectroscopia de foto-correlação é a análise do espectro de luz espalhada por heterogeneidade óptica. Estas heterogeneidades são conseqüências de regiões de densidades diferentes no fluido que, por conseguinte, produzem flutuações na constante dielétrica. As regiões de densidade altas, denominadas agrupamentos, são emissores secundários de luz e existem até mesmo quando o fluido está em equilíbrio.

Um esquema do aparato empregado para a espectroscopia de foto-correlação é mostrado na Figura 8 (Saad e Gulari, 1984a,b). A fonte óptica é um laser que provê uma luz monocromática que é focada em uma célula para amostras, de alta pressão, que contém uma mistura binária. O foto-multiplicador converte a intensidade de luz que recebe em uma voltagem proporcional, que pode ser analisada pelo correlator.

À medida que o fluido na célula se aproxima de seu ponto crítico, pequenas flutuações de pressão resultam em grandes flutuações de densidade devido ao desvio da compressibilidade isotérmica. Estas flutuações produzem espalhamento de luz, cuja intensidade depende do ângulo θ , no qual a luz resultante é vista. A Equação (9) descreve esta situação (Liong et al., 1991):

$$\frac{I_{\theta}}{I_o} = \frac{8\pi^4\alpha}{\lambda^4 d^2} (1 + \cos^2 \theta) \quad (9)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, I_θ é a intensidade da luz espalhada a um ângulo θ em relação ao feixe incidente, d é a distância do elemento espalhador, λ é o comprimento de onda da luz incidente, θ é o ângulo entre o feixe incidente e o remetido, e α é uma função das propriedades da solução.

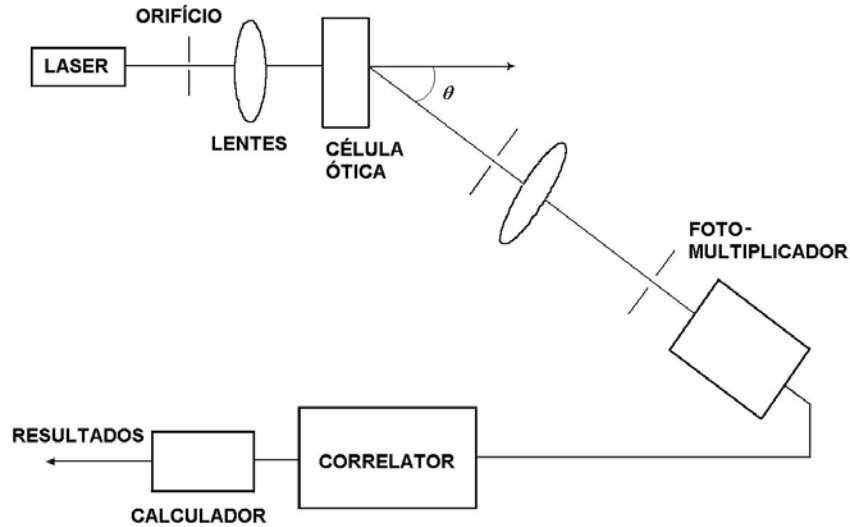


Figura 8 – Esquema da aparelhagem utilizada na espectroscopia de foto-correlação. Adaptado de Saad e Gulari (1984a,b).

Movimentos rápidos dos elementos espalhadores do espectrofotômetro causam grandes flutuações que são proporcionalmente dependentes sobre os coeficientes de difusão. Estes podem ser obtidos por determinar a largura do pico central (ou Rayleigh) no espectro de luz espalhada. A largura deste pico pode ser quantitativamente medida por determinar a taxa de decaimento da autocorrelação da seguinte função exponencial, Equação (10):

$$C(\tau) = E \exp(-2 D_{12} K^2 \tau) + G \quad (10)$$

onde $C(\tau)$ é a função de autocorrelação e τ é o tempo entre duas amostragens da intensidade da luz. As constantes E e G são específicas para o sistema em estudo, enquanto que a constante K é calculada do comprimento de onda de laser, do ângulo de espalhamento e do índice de refração da solução binária (Liong et al., 1991).

A espectroscopia de foto-correlação tem tido uma larga aplicação no caso de fluidos puros, principalmente gases, mas muito pouco em sistemas de fluidos supercríticos, restringindo-se aos trabalhos de Saad e Gulari (1984a,b; 1987), que mediram as difusividades de n-heptano, n-decano e benzeno em dióxido de carbono supercrítico. Eles obtiveram resultados com erros de aproximadamente 6 %.

Esta técnica apresenta as vantagens de não perturbar o equilíbrio termodinâmico, de não envolver medições de fluxos ou gradientes – que são sempre difíceis de obter com precisão a pressões altas – e permitir também a medida de viscosidades. Entretanto, as medidas providas por esta técnica estão numa limitada faixa de composição. Os índices de refração na solução binária têm que diferir, pelo menos, 5 a 10 %. Outra desvantagem é o elevado custo dos equipamentos e de se dispor de um modelo teórico que interprete a relação entre a sonda de radiação e o movimento molecular.

4.2.3. Ressonância nuclear magnética

Esta técnica, empregando espectroscopia de ressonância nuclear magnética, também tem sido utilizada para a determinação de coeficientes de difusão em fluidos supercríticos, embora a maioria dos experimentos iniciais tenha sido executada à pressão atmosférica. A medida do tempo de relaxação da ressonância nuclear magnética provê informação sobre as interações moleculares no fluido. Baker et al. (1985) utilizaram esta técnica para medidas de coeficientes de autodifusão em fluidos supercríticos. Nesse estudo, foi utilizado o espectrômetro de ressonância magnético nuclear pulsante. Ele foi previamente automatizado

para medir coeficientes de difusão pela seqüência giro-ressonância de Hahn (90° - τ - 180° - τ -ressonância) com um campo gradiente fixo. A amplitude de ressonância foi medida a seis valores diferente de τ com o gradiente magnético ajustado em “ligado” ou “desligado”. O coeficiente de difusão pode então ser determinado do declive do gráfico de $\ln(A_{\text{on}}/A_{\text{off}})$ como uma função de τ^3 , e o valor conhecido do campo gradiente. O gradiente foi calibrado a 1 G/cm utilizando dados de literatura e assumindo que a calibração do gradiente de campo magnético não muda com temperatura (Liong et al., 1991).

As medidas de coeficientes de difusão em um equipamento semelhante foram executadas sobre uma larga faixa de temperaturas (-50 a 350°C) e pressões (0 a 5000 bar) com alta homogeneidade do campo magnético (Jonas, 1972). As amostras foram mantidas livres de oxigênio, até mesmo quando o ciclo de pressão foi repetido várias vezes. O erro calculado para este método pode chegar a 10 %, mas por automatização pode ser reduzida até 4 % (Liong et al., 1991). Embora o método em si possua um notável potencial para medir coeficientes de difusão, ele não é amplamente utilizado com esse objetivo porque o equipamento é muito caro.

4.2.4. Resposta por traçador radioativo

O princípio envolvido na medida de coeficientes de difusão através da técnica de resposta por traçador radioativo consiste em uma via de difusão colocada entre duas câmaras que contém, respectivamente, gases diferentes: o gradiente de concentração criado entre estas duas câmaras pela via de difusão é detectado por meio de um contador de cintilação que mede a quantia de fluido radioativo que difunde por uma das câmaras. Embora os erros associados com esta técnica sejam baixos, próximos a 5 %, a inconveniência principal é o uso de material radioativo e o seu subsequente problema de eliminação (Liong, al et., 1991).

4.2.5. Abertura de pico cromatográfico

A abertura de pico cromatográfico (*capillary peak broadening* – CPB) é um dos métodos da cromatografia de fluido supercrítico (*supercritical fluid chromatography* – SFC). Embora seja classificado como um método cromatográfico, alguns autores consideram que ele não é cromatográfico por natureza, visto que não estão envolvidos adsorção/desorção ou partição em duas fases (Sunol et al., 1997).

A técnica é baseada no trabalho fundamental, primeiramente, publicado por Taylor (1953; 1954 a,b) que foi subsequente formalizado por Aris (1956). Mais tarde, Gidding e Seager (1960) utilizaram esta técnica simples para medir coeficientes de difusão de misturas gasosas a pressões baixas. Desde então, o método de CPB foi estendido a gases densos, para sistemas líquidos e mais recentemente para fluidos supercríticos.

A análise conduzida por Taylor e Aris tinha em vista descrever a dispersão de pulsos de soluto em tubulações, e não era para ser especificamente utilizada como uma base para a predição de coeficientes de difusão. Mas, Alizadeh et al. (1980) conduziu uma análise mais extensa da dispersão de um impulso como uma ferramenta para a determinação de coeficientes de difusão. Além disso, algumas das limitações iniciais experimentadas pelos pesquisadores foram corrigidas, tais como: escoamento secundário, perda de carga, dispersão inicial (causada pela injeção), volumes mortos junto à injeção e detecção e problemas de adsorção.

A relativa rapidez da experiência (1 a 2 horas, aproximadamente), a comodidade, a possibilidade de alto grau de automatização e a precisão das medidas experimentais (aproximadamente 5 % em repetibilidade, minimizando as fontes de erro) fazem a técnica, abertura de pico cromatográfico, ser amplamente utilizada para medir coeficientes de difusão.

O diagrama simplificado do equipamento usado para a determinação de coeficientes de difusão com a técnica, abertura de pico cromatográfico, é mostrado na Figura 9. O sistema

experimental utiliza um cromatógrafo supercrítico e a difusão ocorre numa coluna sem enchimento e de paredes inertes, na qual a fase fluida não deve ser adsorvida. O fluido, em que se pretende que o soluto difunda, escoo continuamente e de forma laminar através da coluna vazia. O soluto é então introduzido no interior da coluna numa extremidade e, na outra extremidade, a concentração efluente é detectada.

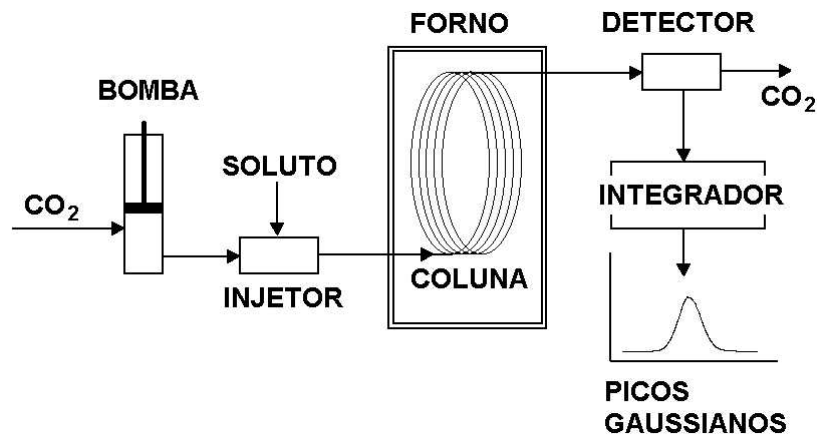


Figura 9 – Diagrama simplificado da técnica de abertura de pico cromatográfico.

Se não houvesse difusão molecular o soluto seria espalhado rapidamente e sem cessar pela convecção axial, devido ao gradiente de velocidade do solvente, e o detector do cromatógrafo registraria um pico altamente disperso. A variância deste pico detectado seria muito grande. Porém, a difusão molecular *inibe* essa dispersão do soluto, pois a difusão força o soluto no centro da coluna (onde ele se move rapidamente) a se difundir para a parede (onde ele se move mais lentamente). Simultaneamente, o soluto que estava anteriormente próximo à parede – a região de escoamento lento – tende a se difundir para o centro da coluna – a região de escoamento rápido. Este fenômeno, denominado dispersão de Taylor, está esquematizado na Figura 10. Se a difusividade mútua fosse muito alta, cada molécula do soluto experimentaria todas as linhas de corrente num curto espaço de tempo, o que as levaria a se

moverem à velocidade média do solvente. Neste caso, o pico registrado na saída da coluna repetiria o impulso de Dirac de entrada do soluto. A variância deste pico seria nula.

Assim, a abertura do pico detectado pelo cromatógrafo permite avaliar o coeficiente de difusão mútuo.

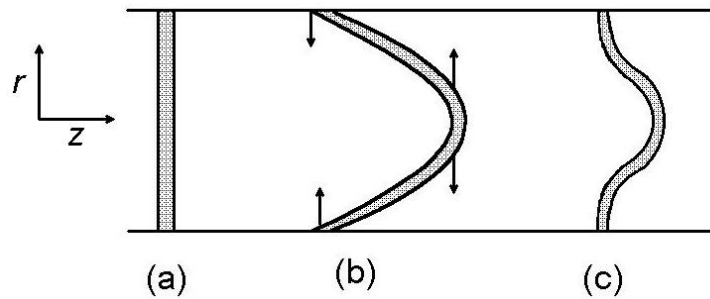


Figura 50 – Causas da dispersão de Taylor na qual a rápida difusão resulta em pouca dispersão, e vice versa: O pulso de soluto inicial (a) é deformado pela convecção axial (b). Na região de rápido escoamento, a difusão ocorre no sentido externo, e na região de baixo escoamento, próximo à parede a difusão é no sentido interno. Assim, a difusão na direção radial inibe a dispersão causada pela convecção axial (c). Adaptado de Cussler (1984).

A descrição da dispersão de um soluto no escoamento laminar newtoniano de uma fase móvel que circula através de um tubo circular retilíneo de extremidades abertas é obtida pela equação de *difusão-convecção*, Equação (11):

$$D_{12} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} + 2U \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \frac{\partial C}{\partial z} \quad (11)$$

onde C é a concentração do soluto, U é a velocidade linear média do solvente, R é o raio interno da coluna, t , r e z representam o tempo e as coordenadas radial e axial, respectivamente. O termo que contabiliza a difusão axial foi ignorado na Equação (11) devido aos altos valores dos números de Peclet longitudinal envolvidos no escoamento, número

adimensional que relaciona os tempos para a difusão e para a convecção ($Pe = U \cdot L / D_{12}$, onde L representa o comprimento do tubo ou coluna).

Taylor (1953) e Aris (1956) mostraram que o comportamento assintótico da Equação (11) é o modelo de dispersão axial descrito pela Equação (12):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (12)$$

onde a velocidade é constante, independente de qualquer coordenada espacial, e D é um coeficiente de dispersão. Desta forma, os primeiros dois termos da Equação (12) correspondem a um fluxo pistão em estado não estacionário e o terceiro, a um mecanismo difusivo. Esta equivalência assintótica é atingida quando o coeficiente de dispersão combina o efeito do perfil parabólico da velocidade axial com o efeito da difusão molecular radial, conforme descrito pela Equação (13):

$$D = D_{12} + \frac{R^2 U^2}{48 D_{12}} \quad (13)$$

Esta combinação de dois fenômenos físicos distintos num modelo simplificado único introduz uma aproximação, cuja validade se restringe a colunas cujos comprimentos tendam ao infinito.

Este fascinante resultado, Equação (13), mostra que a maior parte da dispersão vem tipicamente do termo $R^2 U^2 / 48 D_{12}$ que é inversamente proporcional ao coeficiente de difusão binário. Assim, enquanto $R^2 U^2 / 48 D_{12}$ for muito maior que o primeiro termo (D_{12}), o aumento do coeficiente de difusão binário resulta na diminuição, ou inibição, da dispersão. Em outras palavras, a difusão rápida resulta em pouca dispersão, e uma difusão lenta resulta

em grande dispersão. A Figura 11 exemplifica o comportamento da Equação (13) para duas condições: (1) $R = 0,05$ cm e $U = 0,3$ cm/s. (curva A); (2) $R = 1,0$ cm e $U = 1,0$ cm/s. (curva B).

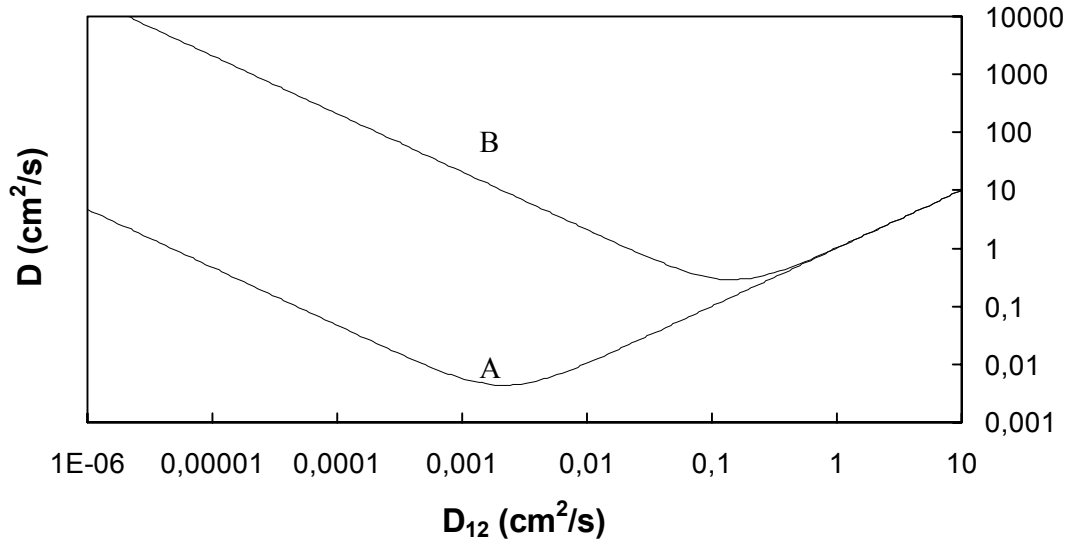


Figura 11 – Comportamento da Equação (13) para $R = 0,05$ cm e $U = 0,3$ cm/s. (curva A), e para $R = 1,0$ cm e $U = 1,0$ cm/s. (curva B).

Definindo uma coordenada z^* que se move com a velocidade média do solvente, $z^* = z - Ut$, a Equação (12) dá origem à Equação (14):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^{*2}} \quad (14)$$

que é a equação da difusão unidimensional em estado não estacionário, conhecida como segunda lei de Fick da difusão. Muito embora a analogia formal entre a Equação (14) e a segunda lei de Fick possa insinuar uma falsa conclusão de que a força motriz da dispersão é um gradiente longitudinal de concentrações, na verdade ela resulta da ação combinada entre

convecção axial e difusão radial. Em outras palavras, o gradiente longitudinal de concentrações é o efeito e não a causa do processo.

A solução da Equação (14) é bem conhecida para o caso considerado, Equação (15):

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(z-Ut)^2}{4Dt}\right] \quad (15)$$

sendo C_o a concentração molar do soluto injetado por unidade de área de secção reta da coluna. Assim, o centro de massa do soluto se move com a velocidade U e tem um espalhamento gaussiano em torno da concentração máxima de soluto que cresce na proporção inversa de \sqrt{Dt} .

De acordo com a simetria inerente ao modelo de dispersão axial (Nauman e Buffham, 1983), o fenômeno difusivo de Taylor-Aris dirige o material introduzido na posição $z = 0$ a aparecer como um pico gaussiano na posição $z = L$, muito afastada do ponto de injeção. A descrição matemática do perfil de concentrações no final da coluna, em termos da variância do pico, decorre das Equações (13) e (14), como descreve a Equação (16):

$$\sigma^2(z) = \frac{2DL}{U} = \frac{2D_{12}L}{U} + \frac{R^2UL}{24D_{12}} = LH \quad (16)$$

onde $\sigma^2(z)$ é a variância do pico em unidades de comprimento ao quadrado e H é a altura equivalente a pratos teóricos (*height equivalent to theoretical plates* – HETP). O primeiro termo representa a dispersão devida à difusão axial; o segundo, contabiliza a abertura do pico devida ao perfil parabólico de velocidades e à difusão radial.

Por inspeção da Equação (16), igual ao observado para a Equação (13) na Figura 11, nota-se que a dispersão cresce rapidamente com o aumento da velocidade e diâmetro da

coluna e decresce quando se incrementa a difusividade molecular, pelo menos enquanto $R^2U^2 / 48D_{12}$ for muito superior a D_{12} .

Levenspiel e Smith (1957) mostraram que o perfil de concentração, resultante da dispersão do impulso do soluto, se torna essencialmente gaussiano se for observado a seguinte desigualdade, Equação (17):

$$\frac{D}{UL} < 0,01 \quad (17)$$

As Equações (16) e (17) foram especificamente derivadas para o caso de tubos retos. Todavia, a coluna tem de ter geralmente um comprimento considerável para reforçar os efeitos particulares descritos nas aproximações matemáticas motivo pela qual, na prática, ela se encontra enrolada em forma de bobina dentro de um banho ou forno cromatográfico, cuja função é manter a temperatura constante (Figura 9). Nestes casos, o perfil de velocidades sofre um alongamento e existe um movimento circulatório na secção reta, desenvolvido na seqüência das forças centrífugas (Jones, 1968). Como a velocidade do fluido no centro da coluna atinge o seu máximo, ele é atirado para fora e, uma vez que não pode ocorrer acumulação de massa na periferia, esse fluxo dirigido para o exterior é compensado por um fluxo centrípeto de matéria. O resultado final é a formação de uma dupla hélice na seção reta da coluna, onde o fluido se move para o exterior a partir do centro e para o interior junto às paredes (Figura 12).

O desvio do modelo de Taylor-Aris devido ao enrolamento em forma de bobina da coluna é função dos números de Reynolds (Re) e Schmidt (Sc) e de um fator geométrico $\zeta = R_c/R$ (razão de curvatura), onde R_c é o raio da espira da coluna e R é o raio interno da coluna. Sob certas condições os grupos Re e ζ não são variáveis independentes; de fato, é a

combinação $De = Re/\sqrt{\zeta}$ (número de Dean) que determina o comportamento dispersivo e exprime a relação entre as forças centrífugas e de inércia.

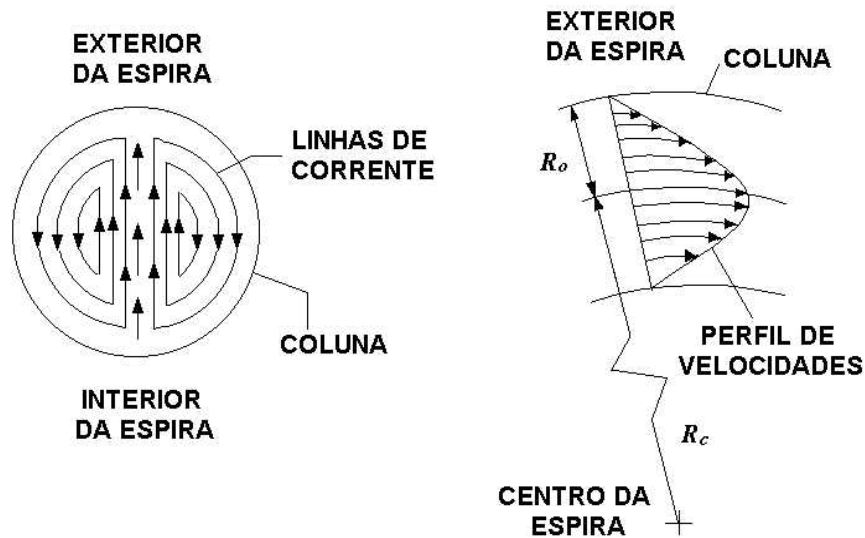


Figura 12 – Representação do perfil de velocidades de um escoamento laminar dentro da coluna enrolada em forma de bobina, onde R_c é o raio da espira da coluna e R é o raio interno da coluna. Adaptado de Nunge e Gill (1970).

Nunge et al. (1972) realçaram que o alongamento do perfil de velocidades origina uma maior dispersão do pico cromatográfico e, subsequente, difusividades aparentes mais baixas. Por outro lado, o fluxo secundário aumenta a agitação da nuvem de soluto na coluna, do que derivam picos mais estreitos e difusividades aparentes mais elevadas. O efeito da abertura do pico, devido a um termo proporcional a $Re^2 Sc/\zeta^2$, é dominante a baixos números de Reynolds se $\zeta \leq 10$, enquanto o efeito de encurtamento do pico cromatográfico, proporcional a $(De^2 Sc)^2$, domina a números de Reynolds mais elevados (Sengers et al., 1993).

De acordo com Moulijn et al. (1977), Alizadeh et al. (1980) e Springston e Novotny (1986), os efeitos de fluxo secundário na coluna são desprezíveis para valores da razão de curvatura elevados, desde que satisfeita a restrição da Equação (18):

$$De\sqrt{Sc} < 10 \quad (18)$$

van der Laan (1958) estima que as perturbações devidas às reduções de pressão e temperatura, ocorridas no pequeno lapso entre a coluna de dispersão e o detector, são desprezíveis quando se obedece a Equação (19):

$$UL/D > 1000 \quad (19)$$

Sendo satisfeitas as restrições das Equações (17) a (19), o coeficiente de difusão binário pode ser diretamente calculado da Equação (16), após rearranjo, Equação (20):

$$D_{12} = \frac{U}{4} \left[H \pm \sqrt{H^2 - \frac{R^2}{3}} \right] \quad (20)$$

Dos dois valores possíveis de D_{12} , apenas um tem significado físico. Giddings e Seager (1962) mostraram que a raiz negativa da Equação (20) somente tem sentido quando a velocidade do solvente na coluna exceder a velocidade ótima que minimiza H , Equação (21):

$$U_{\text{otm}} = \sqrt{48}(D_{12}/R) \quad (21)$$

Velocidades inferiores implicam em utilizar o sinal positivo. Normalmente, a velocidade ótima é muito baixa em sistemas líquidos e em fluidos supercríticos, sendo facilmente excedível.

A altura equivalente a pratos teóricos da coluna cromatográfica pode ser obtida pela Equação (22):

$$H = \frac{U^2 W_{0,607}^2}{L} \quad (22)$$

onde $W_{0,607}$ é a meia largura do pico, em unidades de tempo, medidas a 60,7 % da sua altura.

A maior desvantagem do método cromatográfico reside no fato de se medir coeficientes de difusão apenas à diluição infinita, uma vez que as quantidades injetadas não excedem 1 μl .

5. Medição experimental

5.1. Planejamento experimental e produtos químicos utilizados

As condições experimentais de temperatura e pressão para as medidas de coeficientes de difusão foram determinadas com base em ensaios sistemáticos na região supercrítica próxima do ponto crítico do dióxido de carbono. Esses ensaios, efetuados com os componentes de óleo essencial, obtiveram valores limitantes de temperatura e pressão os quais satisfaziam as restrições do método cromatográfico e mantinham a assimetria do pico cromatográfico dentro do critério recomendado. As restrições do método cromatográfico, que envolvem as condições experimentais das colunas e do restritor capilar - utilizados no equipamento - foram descritas na Seção 4.2.5.. O critério da assimetria do pico cromatográfico está descrito na Seção 5.3..

Simultaneamente aos ensaios preliminares com os componentes de óleos essenciais foram efetuados testes com benzeno com o objetivo de verificar se o equipamento estava produzindo dados adequados para o cálculo de coeficientes de difusão binários. Como o benzeno é uma das substâncias com maior número desses dados publicados na literatura, os dados experimentais obtidos em nosso equipamento puderam ser comparados com aqueles.

Segue alguns comentários relevantes sobre os ensaios preliminares:

- ✓ Dentre as restrições do método cromatográfico, o critério da Equação (18) é o mais crítico para este equipamento. Em outras palavras, para a medição de D_{12} a uma determinada pressão e temperatura pode ser necessário trocar o restritor capilar por outro de menor diâmetro interno, ou de maior comprimento, para diminuir a velocidade linear média do solvente, U , dentro da coluna e resultar em $De \cdot Sc^{1/2} < 10$;
- ✓ Todavia, a diminuição de U , a uma determinada pressão e temperatura, favorece o fenômeno de adsorção do soluto na parede interna da coluna e, conseqüentemente, da

assimetria dos picos cromatográficos obtidos. Em outras palavras, para medições de D_{12} a uma pressão e temperatura especificadas, pode ser necessário trocar o restritor capilar por outro de maior diâmetro interno, ou de menor comprimento, para aumentar a velocidade linear média do solvente, U , dentro da coluna e resultar em assimetria de picos inferior a 1,30 (Seção 5.3.);

- ✓ Devido a esses efeitos de U , foi definido executar todas as medições experimentais de D_{12} com um único restritor capilar e no seu respectivo domínio de temperatura e pressão no qual a Equação (18) e o critério de assimetria dos picos são obedecidos simultaneamente;
- ✓ Foi resolvido limitar as temperaturas das medições de D_{12} a 60 °C de modo a não obter dados experimentais a temperaturas muito acima da temperatura ambiente;
- ✓ A 60 °C, para o restritor capilar utilizado: (1) as pressões acima de 200 atm estavam sujeitas a não obedecer à restrição da Equação (18); (2) as pressões abaixo de 120 atm, estavam sujeitas a não obedecer ao critério de assimetria dos picos.

Assim, foram definidas três temperaturas - 40, 50 e 60 °C - e cinco pressões - 120, 140, 160, 180 e 200 atm - como condições experimentais do dióxido de carbono supercrítico para as medições de coeficientes de difusão binários dos componentes de óleos essenciais da casca de frutos cítricos. A Seção 5.3. mostra que estas condições de temperaturas e pressões satisfizeram todas as restrições do método cromatográfico e o critério de assimetria dos picos para o nosso equipamento.

Na Tabela 6 listam-se todas as condições experimentais de dióxido de carbono com os dados de densidades e viscosidades, incluindo aqueles utilizados com o benzeno. Os valores de densidade foram obtidos do *NIST Standard Reference Database 69 - February 2000*, e os valores de viscosidade da equação empírica desenvolvida por Fenghour et al. (1998).

Tabela 6 – Condições experimentais do dióxido de carbono supercrítico.

| Pressão (atm) | Temperatura (K) | Densidade ^a (g/cm ³) | Viscosidade ^b (10 ⁻⁴ g/(cm·s)) |
|------------------|--------------------|--|---|
| 120 | 313,15 | 0,72379 | 5,9347 |
| 120 | 323,15 | 0,59545 | 4,4847 |
| 120 | 333,15 | 0,44666 | 3,2891 |
| 140 | 313,15 | 0,76787 | 6,5780 |
| 140 | 323,15 | 0,67996 | 5,4074 |
| 140 | 333,15 | 0,57179 | 4,3024 |
| 150 | 313,15 | 0,78441 | 6,8418 |
| 150 | 333,15 | 0,61358 | 4,7101 |
| 160 | 313,15 | 0,79877 | 7,0819 |
| 160 | 323,15 | 0,72805 | 6,0278 |
| 160 | 333,15 | 0,64609 | 5,0561 |
| 180 | 313,15 | 0,82294 | 7,5115 |
| 180 | 323,15 | 0,76195 | 6,5173 |
| 180 | 333,15 | 0,69420 | 5,6214 |
| 200 | 313,15 | 0,84300 | 7,8948 |
| 200 | 323,15 | 0,78842 | 6,9347 |
| 200 | 333,15 | 0,72937 | 6,0817 |

^a Dados do NIST Standard Reference Database 69 - February 2000. ^b Calculado com a equação empírica de Fenghour et al. (1998).

Todos os cinco componentes representativos de óleos essenciais da casca de frutos cítricos foram adquiridos da Fluka[®] com as seguintes análises de pureza (CG, % em área): R(+)-limoneno com 96,7 % (pureza nominal ~98 %); (-) α -pineno com 99,7 % (pureza nominal ~99 %); (-) β -pineno com 99,7 % (pureza nominal \geq 99 %); (\pm)-linalol com 97,9 % (pureza nominal ~97 %); citral (cis+trans) com 98,3 % (pureza nominal ~97 %). O benzeno utilizado nesses ensaios foi fornecido pela Merck[®] com pureza de 99,7 %.

As amostras dos solutos foram injetadas como recebidas, sem dissolvê-las em nenhum solvente. Naturalmente, os erros sistemáticos causados pelas impurezas desses componentes

estavam presentes em todos os ensaios e não podiam ser eliminados das medições dos coeficientes de difusão.

Dos cinco componentes selecionados, três são terpenos: o d-limoneno, o α -pineno e o β -pineno; um é álcool terpênico: o linalol; e um é uma mistura de dois aldeídos terpênicos (neral e geranial): o citral. Dados de coeficientes de difusão desses componentes, em condições supercríticas, são escassos na literatura. São conhecidos alguns dados sobre o d-limoneno (Funazukuri et al., 1992) e outros sobre o linalol (Spicka et al., 1994).

Os gases utilizados foram providos pelo fornecedor GASIN[®]: hidrogênio (pureza 99.9995 %), ar (pureza 99.995 %) e gás carbônico (pureza 99.9999 %) em cilindro de alumínio com tubo pescador e atmosfera de hélio.

5.2. Equipamentos e procedimentos experimentais

As experiências foram realizadas num cromatógrafo supercrítico SUPREX 200A, adaptado e equipado para os ensaios. A temperatura e a pressão máximas admitidas pelo aparelho são 400 °C e 500 bar. Os limites mínimos de 32 °C e 74 bar derivam das características termodinâmicas do dióxido de carbono ($T_c = 30,95$ °C e $P_c = 73,8$ bar).

A Figura 13 mostra o esquema do aparelho. Este equipamento é composto por três módulos: um sistema de bombeamento e fornecimento de solvente à pressão desejada; um sistema de controle em interface com os demais módulos e um forno cromatográfico onde as colunas são mantidas a temperatura constante e são ligadas a um detector de ionização de chama (*flame ionization detector* – FID).

O dióxido de carbono é admitido sob pressão no cilindro da bomba pistão por abertura da válvula ligada ao cilindro reservatório de solvente. Após preencher o cilindro da bomba pistão o sistema é então pressurizado até ao valor pré-requerido. Em seguida, com a temperatura pré-fixada, o solvente é deixado escoar através de uma das duas colunas

enroladas em forma de bobina no interior do forno cromatográfico. A temperatura e a pressão na coluna são esperadas estabilizar, cujo tempo aproximado é de 1 a 2 horas. O monitoramento dessa estabilização é baseado na indicação digital da densidade, no módulo de controle, onde variações muito pequenas de densidade indicam que o sistema está estável.

Após a estabilização do sistema injeta-se o soluto na corrente do solvente, utilizando uma válvula de alta pressão Rheodyne[®] com um *loop* de 0,2 μ l, cujo volume assegura

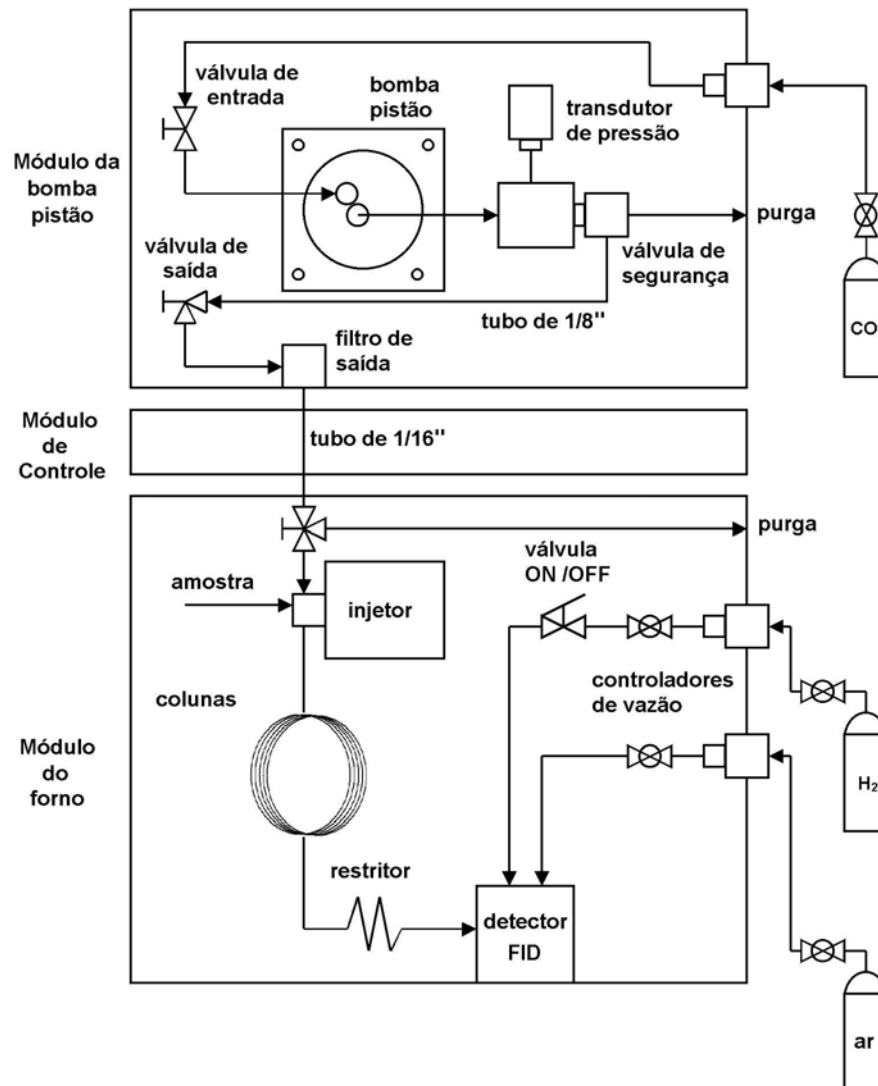


Figura 13 – Esquema da aparelhagem utilizada para medir coeficientes de difusão a diluição infinita em dióxido de carbono em condições supercríticas.

condições próximas de diluição infinita. Foi injetado, para cada condição experimental, pelo menos quatro volumes do *loop*, com espaçamento aproximado de 20 minutos entre cada injeção para não ocorrer sobreposição dos respectivos picos quando detectados à saída. A detecção pelo FID (mantido a 350 °C) à saída da coluna é assegurada pela existência de um restritor capilar. Adicionalmente, o restritor capilar limita a velocidade de escoamento e mantém o solvente como fluido supercrítico dentro da coluna. O restritor utilizado neste trabalho foi um tubo capilar de sílica fundida com 20 µm de diâmetro interno e 27,3 cm de comprimento.

Os dados fornecidos pelo sistema de controle do cromatógrafo são processados por computador e resultam na construção gráfica dos picos no decorrer de um ensaio. A Figura 14 mostra exemplos dos picos obtidos pelo cromatógrafo.

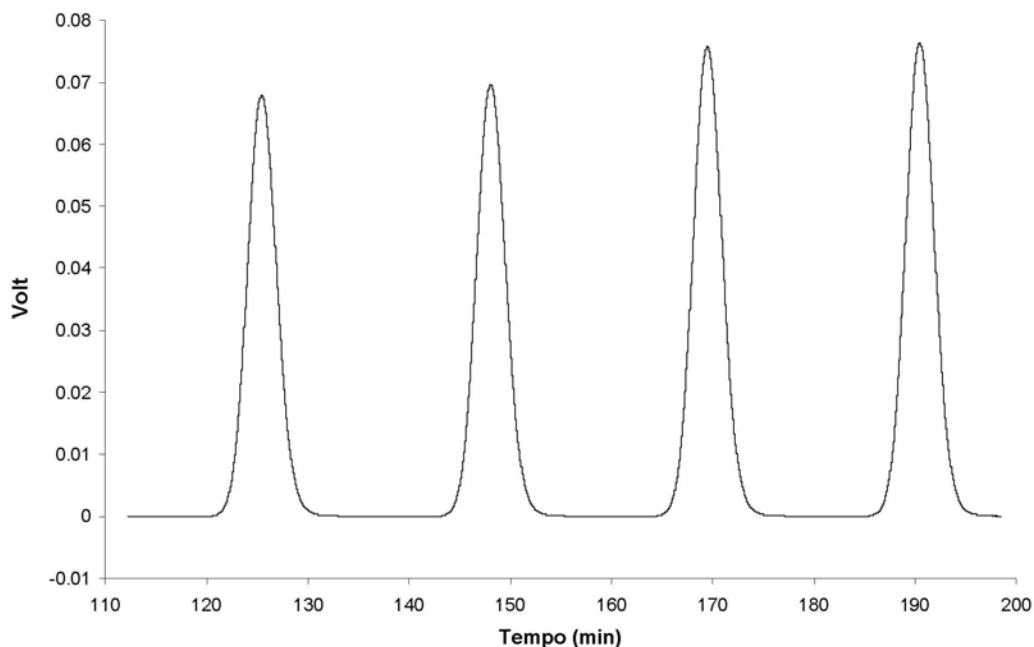


Figura 14 – Exemplo de picos obtidos após processamento dos dados por computador. Foram efetuadas 4 injeções de d-limoneno a 50 °C e 160 atm na coluna mais longa, em intervalos de aproximadamente 20 minutos.

Os picos obtidos nos ensaios foram submetidos a ajuste gaussiano através de um programa computacional utilizando o método de Levenberg-Marquardt e a minimização por mínimos quadrados. A Tabela 7 apresenta as amplitudes dos coeficientes de determinação, dos F estatísticos e das iterações no ajuste gaussiano para todos os picos utilizados na obtenção dos resultados experimentais. Os bons ajustes com curvas normais proporcionaram valores precisos das variâncias dos picos, bem como das velocidades médias do solvente associadas aos picos, utilizados no cálculo dos coeficientes de difusão binários.

Tabela 7 – Amplitude dos coeficientes de determinação, dos F estatísticos e das iterações no ajuste gaussiano dos picos utilizados na obtenção dos resultados experimentais.^a

| Componente | Amplitude | F estatístico | Coefficiente. de Determinação | Número de Iterações |
|------------------|-----------|---------------|-------------------------------|---------------------|
| α -pineno | Mínima | 44088 | 0,99242 | 6 |
| | Máxima | 20111700 | 0,99998 | 8 |
| β -pineno | Mínima | 82073 | 0,99454 | 6 |
| | Máxima | 33188490 | 0,99998 | 7 |
| Linalol | Mínima | 86321 | 0,99480 | 6 |
| | Máxima | 19325930 | 0,99998 | 8 |
| d-limoneno | Mínima | 52068 | 0,99332 | 6 |
| | Máxima | 12411690 | 0,99997 | 8 |
| Citral | Mínima | 79274 | 0,99424 | 6 |
| | Máxima | 8931280 | 0,99993 | 7 |
| Benzeno | Mínima | 97160 | 0,99589 | 6 |
| | Máxima | 8940373 | 0,99997 | 7 |

^a O ajuste gaussiano utilizou o método de Levenberg-Marquardt e a minimização por mínimos quadrados.

5.3. Critérios adotados nos procedimentos experimentais

Para minimizar os erros sistemáticos provenientes da dispersão adicional causada na injeção, detecção e ligações da coluna, se recorreu ao método da subtração das duas colunas (Liong et al, 1991), que consiste em calcular a diferença entre as variâncias de um pico obtido numa coluna longa e um pico originado numa coluna mais curta. Conseqüentemente, os ensaios descritos na Seção 5.2., para cada condição experimental, foram realizados em duplicata por utilizar duas colunas com comprimentos de 20,897 m e 12,481 m, ambas com diâmetro interno de 1,00 mm. Em outras palavras: os experimentos realizados numa coluna foram repetidos na outra coluna. Por utilizar este método, a altura equivalente a pratos teóricos (*height equivalent to theoretical plates* – HETP), é obtida pela Equação (23):

$$H = \frac{\sigma^2(t)_{grande} - \sigma^2(t)_{pequena}}{L_{grande} - L_{pequena}} U^2 \quad (23)$$

onde o subscrito *grande* se refere à coluna longa e o subscrito *pequena* indica a coluna mais curta. Assim, a altura equivalente a pratos teóricos corresponde a um pico que se desenvolveria numa coluna de tamanho intermediário entre as duas colunas utilizadas no equipamento (isto é, $20,897 - 12,481 = 8,416$ m) e livre das interferências citadas. Com a altura equivalente a pratos teóricos fornecida pela Equação (23) os coeficientes de difusão podem ser calculados pela Equação (20).

Em todas as conexões da coluna, foram utilizadas uniões com diâmetros interiores de 1,00 mm (o mesmo valor das colunas, para evitar zonas de agitação e volumes mortos), sendo o aperto feito no sistema de cone duplo em aço. Na ligação ao restritor, se utilizou uma redução com aperto final em grafite. Também, para reduzir a dispersão, as extremidades das duas colunas foram cortadas por eletroerosão. O diâmetro médio de enrolamento das colunas é de 21 cm, tanto na mais longa como para a mais curta.

A adsorção pode afetar consideravelmente os resultados, particularmente no caso de compostos polares e na região de densidades baixas, onde o poder solvente do dióxido de carbono é fraco. Em geral, a presença de caudas longas nos picos cromatográficos é um indicador da interação entre o soluto e o material da coluna. Para minimizar este efeito, as colunas utilizadas são de aço inoxidável desativado, possuindo um revestimento interno de cádmio. Além disso, seguindo as recomendações de trabalhos anteriormente publicados (Liong et. al., 1991; Silva e Macedo, 1998; Rezaei e Temelli, 2000), picos com assimetrias superiores a 1,30 devido à adsorção foram rejeitados. Esta assimetria dos picos é denominada fator de assimetria de Kirkland (Bueno et al., 1993), e é definida como a razão das meias larguras do pico a 10 % de sua altura (Wells et al., 1992). Esta condição experimental e as apresentadas a seguir são mostradas na Tabela 8 para cada componente utilizado nos ensaios.

As velocidades lineares do dióxido de carbono na coluna situaram-se entre 0,18 e 0,43 cm/s, correspondendo a tempos de residência de 81 a 193 minutos na coluna maior, e de 48 a 116 minutos na coluna menor.

Em todas as experiências se garantiu fluxo laminar do dióxido de carbono, condição essencial para a aplicação do método de Taylor e Aris, i.e., $21,5 < Re < 51,9$ onde Re é o número de Reynolds.

O critério utilizado para assegurar a normalidade estatística dos picos que se obtêm foi obedecido com $D/(U \cdot L) < 0,00019$ em todos os ensaios (referência: Equação (17)), onde D é definido pela Equação (13), U é a velocidade média do solvente na coluna cromatográfica e L é o comprimento dessa coluna. Esta condição experimental é confirmada pelos bons ajustes dos picos obtidos experimentalmente com curvas normais, como se pode observar na Tabela 7.

Durante o escoamento, devido à coluna estar enrolada em forma de bobina, ocorrem efeitos secundários, induzidos pela ação das forças centrífugas, mas estes foram desprezíveis

por se obter $De \cdot Sc^{1/2} < 8,9$ em todos os experimentos (referência: Equação (18)), onde De é o número de Dean ($De = Re/(R_c/R)^{1/2}$); R_c é o raio da espira da bobina e R é o raio interno da coluna) e Sc é o número de Schmidt.

As perturbações que ocorrem ao longo da pequena distância entre a coluna e o detector, devido à redução de temperatura e de pressão, foram desprezíveis em todos os ensaios por se obter sempre $UL/D > 5372$ (referência: Equação (19)).

Tabela 8 – Amplitude das condições experimentais do método cromatográfico para cada componente.

| Componente | Valor | Re | $D/(U \cdot L)$ | $De \cdot Sc^{1/2}$ | Assimetria dos picos | U (cm/s) |
|------------------|--------|------|-----------------|---------------------|----------------------|------------|
| α -pineno | Mínimo | 22,8 | 4,09E-05 | 4,4 | 1,01 | 0,19 |
| | Máximo | 38,7 | 1,36E-04 | 7,7 | 1,30 | 0,33 |
| β -pineno | Mínimo | 21,5 | 3,88E-05 | 4,0 | 1,01 | 0,18 |
| | Máximo | 40,1 | 1,35E-04 | 7,7 | 1,29 | 0,32 |
| Linalool | Mínimo | 24,2 | 4,72E-05 | 4,8 | 1,01 | 0,20 |
| | Máximo | 42,4 | 1,86E-04 | 8,9 | 1,27 | 0,35 |
| d-limoneno | Mínimo | 24,9 | 4,44E-05 | 5,0 | 1,01 | 0,21 |
| | Máximo | 39,5 | 1,47E-04 | 8,0 | 1,30 | 0,35 |
| Citral | Mínimo | 23,7 | 4,68E-05 | 4,9 | 1,00 | 0,20 |
| | Máximo | 39,5 | 1,48E-04 | 8,0 | 1,27 | 0,33 |
| Benzeno | Mínimo | 21,9 | 3,22E-05 | 3,7 | 1,01 | 0,18 |
| | Máximo | 51,9 | 1,20E-04 | 8,4 | 1,28 | 0,43 |

6. Resultados experimentais e discussão

6.1. Coeficientes de difusão do benzeno

Para verificar se o equipamento estava produzindo adequadamente dados para o cálculo dos coeficientes de difusão dos componentes de óleo essencial, foram efetuados testes preliminares com benzeno. A Tabela 9 apresenta os dados obtidos nesses ensaios preliminares e os resultados do tratamento estatístico. A repetibilidade média do D_{12} foi de 5,7 %. Este erro médio acima de 5,0 % pode ser explicado pelo menor número de ensaios com o benzeno, quando comparado com os executados com os componentes de óleo essencial, e assim ter acentuado os erros aleatórios. Além disso, esses ensaios iniciais com o benzeno serviram como treinamento para os ensaios definitivos com os componentes de óleo essencial e têm a probabilidade de incluir uma maior porcentagem de erros aleatórios e grosseiros.

Tabela 9 – D_{12} do benzeno a diluição infinita em dióxido de carbono supercrítico. Resultados experimentais e do tratamento estatístico.

| Pressão (atm) | Temperatura (K) | D_{12} (10^{-4} cm ² /s) | | |
|------------------|--------------------|---|--------------|-------------------|
| | | D_{12}^a | D_{12}^b | Erro relativo (%) |
| 120 | 313,15 | 1,631 | (1,63 ±0,04) | 2,4 |
| 120 | 323,15 | 2,112 | (2,3 ±0,4) | 15,7 |
| 140 | 313,15 | 1,476 | (1,48 ±0,04) | 3,0 |
| 140 | 323,15 | 1,723 | (1,73±0,05) | 3,0 |
| 150 | 313,15 | 1,294 | (1,30 ±0,04) | 3,5 |
| 150 | 333,15 | 2,046 | (2,06±0,13) | 6,3 |
| 160 | 313,15 | 1,297 | (1,30 ±0,08) | 5,9 |

^a Cada valor é uma determinação obtida por utilizar: (1) as duas médias das variâncias dos picos das respectivas colunas e; (2) a média das velocidades de escoamento do solvente, associadas aos picos, de ambas a colunas. Estes valores representativos são utilizados neste trabalho nas interpretações dos resultados experimentais.

^b Cada valor é a média de 6 a 9 determinações, sendo cada determinação obtida: (1) ao utilizar as variâncias de dois picos, um pico de cada uma das duas colunas e, (2) a média das velocidades do solvente associadas a esses dois picos. O limite de confiança dos valores médios é de 95 %.

A Figura 15 mostra a comparação entre os coeficientes de difusão do benzeno em dióxido de carbono supercrítico da Tabela 8 e os publicados na literatura (Bueno et al., 1993; Sassi et al., 1987) na faixa de temperatura entre 40 e 60 °C e pressões entre 120 e 200 atm. Há uma boa concordância desses dados com a densidade do dióxido de carbono supercrítico. Apenas na região de densidade baixa um ponto experimental do trabalho de Bueno et al. (1993), apresentou uma divergência considerável de valor quando comparado com os nossos dados e os de Sassi et al. (1987).

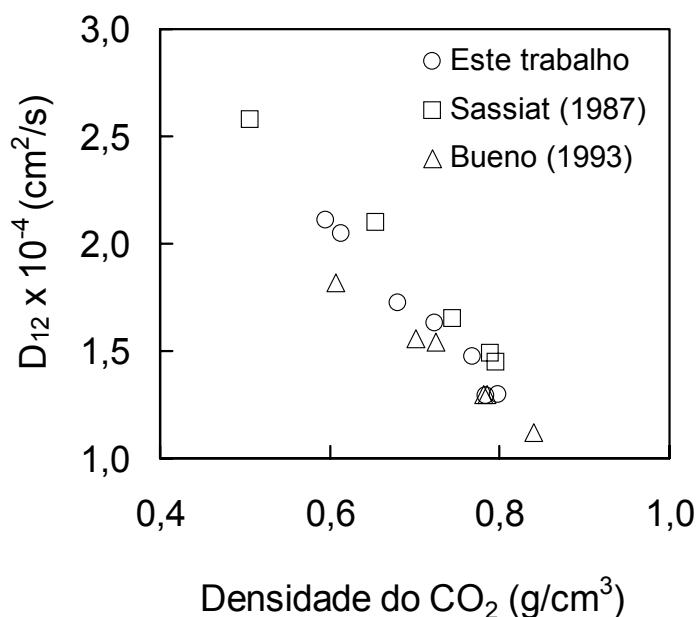


Figura 65 – Coeficientes de difusão do benzeno em dióxido de carbono supercrítico a diluição infinita em função da densidade do solvente.

A Figura 16 mostra os resultados experimentais obtidos neste trabalho para o benzeno nas coordenadas de Stokes-Einstein *. Observa-se que o comportamento hidrodinâmico desses coeficientes é muito satisfatório, pois a curva obtida é essencialmente linear. Contudo, um

* Uma breve introdução à lei de Stokes-Einstein é apresentada na Seção 6.2.2..

leve desvio hidrodinâmico é verificado pela extrapolação da linha e sua interseção positiva com a ordenada.

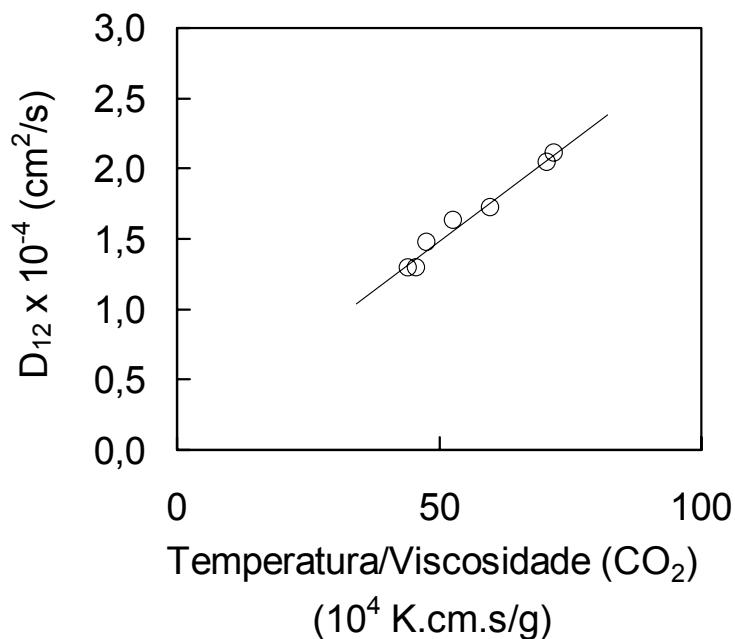


Figura 16 – Coeficientes de difusão do benzeno em dióxido de carbono supercrítico a diluição infinita representados em coordenadas de Stokes-Einstein.

Esses resultados satisfatórios, para o benzeno com boa repetibilidade, boa concordância com os dados da literatura e bom comportamento hidrodinâmico, conferem confiança ao nosso aparato experimental e nos dados obtidos neste trabalho para os componentes de óleo essencial de frutos cítricos.

6.2. Coeficientes de difusão dos componentes de óleo essencial de frutos cítricos

Na Tabela 10 estão os coeficientes de difusão experimentais do d-limoneno, α -pineno, β -pineno, linalol e citral à diluição infinita em dióxido de carbono supercrítico e os resultados do tratamento estatístico. Os significados das notações D_{12}^a e D_{12}^b , da Tabela 10, estão descritos nos próximos dois parágrafos.

Tabela 10 – D_{12} de componentes de óleo essencial de frutos cítricos a diluição infinita em dióxido de carbono supercrítico. Resultados experimentais e do tratamento estatístico.

| Pressão (atm) | Temperatura (K) | D_{12} do d-limoneno (10^{-4} cm ² /s) | | | D_{12} do α -pineno (10^{-4} cm ² /s) | | |
|------------------|--------------------|--|-----------------------|-------------------|--|---------------------|-------------------|
| | | D_{12}^a | D_{12}^b | Erro relativo (%) | D_{12}^a | D_{12}^b | Erro relativo (%) |
| 120 | 313,15 | 1,141 | (1,141 \pm 0,011) | 1,0 | 1,171 | (1,17 \pm 0,03) | 2,6 |
| 120 | 323,15 | 1,436 | (1,44 \pm 0,02) | 1,5 | 1,626 | (1,63 \pm 0,02) | 1,4 |
| 120 | 333,15 | 2,110 | (2,12 \pm 0,06) | 2,9 | 2,365 | (2,39 \pm 0,13) | 5,4 |
| 140 | 313,15 | 1,050 | (1,050 \pm 0,004) | 0,4 | 0,980 | (0,982 \pm 0,02) | 2,1 |
| 140 | 323,15 | 1,280 | (1,281 \pm 0,012) | 1,0 | 1,260 | (1,261 \pm 0,013) | 1,0 |
| 140 | 333,15 | 1,706 | (1,706 \pm 0,009) | 0,5 | 1,676 | (1,677 \pm 0,015) | 0,9 |
| 160 | 313,15 | 1,016 | (1,016 \pm 0,003) | 0,3 | 0,947 | (0,947 \pm 0,007) | 0,8 |
| 160 | 323,15 | 1,191 | (1,19 \pm 0,02) | 2,0 | 1,204 | (1,205 \pm 0,018) | 1,5 |
| 160 | 333,15 | 1,529 | (1,533 \pm 0,018) | 1,2 | 1,474 | (1,474 \pm 0,013) | 0,9 |
| 180 | 313,15 | 0,972 | (0,973 \pm 0,006) | 0,6 | 0,930 | (0,930 \pm 0,003) | 0,3 |
| 180 | 323,15 | 1,146 | (1,146 \pm 0,005) | 0,4 | 1,133 | (1,133 \pm 0,003) | 0,3 |
| 180 | 333,15 | 1,422 | (1,422 \pm 0,009) | 0,7 | 1,386 | (1,386 \pm 0,006) | 0,4 |
| 200 | 313,15 | 0,946 | (0,946 \pm 0,004) | 0,4 | 0,890 | (0,890 \pm 0,006) | 0,7 |
| 200 | 323,15 | 1,047 | (1,0466 \pm 0,0017) | 0,2 | 1,080 | (1,080 \pm 0,002) | 0,2 |
| 200 | 333,15 | 1,266 | (1,27 \pm 0,02) | 1,8 | 1,319 | (1,319 \pm 0,008) | 0,6 |

| D_{12} do β -pineno (10^{-4} cm ² /s) | | | D_{12} do linalol (10^{-4} cm ² /s) | | | D_{12} do citral (10^{-4} cm ² /s) | | |
|---|-----------------------|-------------------|---|---------------------|-------------------|--|-----------------------|-------------------|
| D_{12}^a | D_{12}^b | Erro relativo (%) | D_{12}^a | D_{12}^b | Erro relativo (%) | D_{12}^a | D_{12}^b | Erro relativo (%) |
| 1,207 | (1,21 \pm 0,03) | 2,4 | 1,154 | (1,16 \pm 0,03) | 2,5 | 1,054 | (1,06 \pm 0,05) | 4,5 |
| 1,558 | (1,56 \pm 0,03) | 1,9 | 1,565 | (1,7 \pm 0,2) | 14,2 | 1,428 | (1,44 \pm 0,07) | 4,7 |
| 2,119 | (2,13 \pm 0,09) | 4,1 | 1,985 | (1,98 \pm 0,09) | 4,4 | 1,990 | (2,00 \pm 0,07) | 3,5 |
| 1,145 | (1,15 \pm 0,02) | 2,0 | 0,998 | (0,999 \pm 0,016) | 1,6 | 0,972 | (0,973 \pm 0,014) | 1,4 |
| 1,371 | (1,38 \pm 0,05) | 3,5 | 1,289 | (1,29 \pm 0,06) | 4,4 | 1,234 | (1,25 \pm 0,07) | 5,6 |
| 1,790 | (1,79 \pm 0,04) | 2,0 | 1,551 | (1,55 \pm 0,06) | 4,1 | 1,619 | (1,62 \pm 0,05) | 2,9 |
| 1,056 | (1,056 \pm 0,006) | 0,5 | 0,943 | (0,943 \pm 0,014) | 1,5 | 0,900 | (0,900 \pm 0,006) | 0,7 |
| 1,272 | (1,27 \pm 0,03) | 2,5 | 1,140 | (1,15 \pm 0,05) | 4,8 | 1,142 | (1,16 \pm 0,08) | 7,2 |
| 1,595 | (1,60 \pm 0,03) | 1,7 | 1,347 | (1,347 \pm 0,018) | 1,3 | 1,368 | (1,40 \pm 0,12) | 8,5 |
| 0,984 | (0,9841 \pm 0,0017) | 0,2 | 0,886 | (0,886 \pm 0,008) | 0,9 | 0,862 | (0,862 \pm 0,005) | 0,6 |
| 1,177 | (1,178 \pm 0,017) | 1,4 | 1,112 | (1,12 \pm 0,04) | 4,0 | 1,094 | (1,09 \pm 0,02) | 2,1 |
| 1,466 | (1,466 \pm 0,013) | 0,9 | 1,274 | (1,28 \pm 0,03) | 2,7 | 1,290 | (1,29 \pm 0,03) | 2,1 |
| 0,944 | (0,943 \pm 0,006) | 0,6 | 0,799 | (0,80 \pm 0,03) | 3,8 | 0,810 | (0,8100 \pm 0,0011) | 0,1 |
| 1,126 | (1,127 \pm 0,018) | 1,6 | 1,003 | (1,003 \pm 0,002) | 0,2 | 0,956 | (0,956 \pm 0,004) | 0,4 |
| 1,432 | (1,44 \pm 0,05) | 3,4 | 1,140 | (1,141 \pm 0,016) | 1,4 | 1,122 | (1,13 \pm 0,07) | 5,9 |

Cada valor de D_{12}^a na Tabela 10 é uma determinação obtida por utilizar: (1) as duas médias das variâncias dos picos das respectivas colunas e; (2) a média das velocidades de escoamento do solvente, associadas aos picos, de ambas as colunas. Os D_{12}^a dos cinco componentes de óleos essenciais, em todas as condições experimentais, variam de $0,799 \times 10^{-4}$ até $2,365 \times 10^{-4}$ cm²/s. Estes valores representativos são utilizados neste trabalho nas interpretações dos resultados experimentais.

A Tabela 10 também apresenta os valores médios (D_{12}^b) com os respectivos limites de confiança de 95 %. Neste caso cada valor médio é a média de 12 a 16 determinações, sendo cada determinação obtida: (1) ao utilizar as variâncias de dois picos, um pico de cada uma das duas colunas e, (2) a média das velocidades do solvente associadas a esses dois picos.

Os erros relativos médios dos D_{12} obtidos para o d-limoneno, α -pineno, β -pineno, linalol e citral foram de 1,0 %, 1,3 %, 1,9 %, 3,4 % e 3,4 %, respectivamente. Nota-se que os componentes polares - linalol (álcool) e citral (aldeído) apresentaram um erro maior que os não polares - d-limoneno, α -pineno e β -pineno (hidrocarbonetos). O erro relativo médio dos cinco componentes foi de 2,2 %, conferindo um erro inferior a 5,0 %, o erro esperado pelo método cromatográfico.

As massas moleculares e outras propriedades desses componentes estão listadas na Tabela 11. De modo geral, os coeficientes de difusão desses componentes diminuem com o aumento da massa molecular. Esta influência da massa molecular é evidente entre o grupo dos terpenos (d-limoneno, α -pineno, β -pineno) e o grupo dos terpenos oxigenados (linalol e citral), onde a diferença entre as massas moleculares é maior. Assim, para as mesmas condições de temperatura e pressão, os terpenos apresentaram coeficientes de difusão maiores que os dos terpenos oxigenados, em todos os casos, em onze das quinze condições experimentais. O decréscimo de coeficientes de difusão binários com o aumento da massa

molecular foi observado por Umezawa e Nagashima (1992) em suas análises da seqüência de n-alcenos (C_5 a C_{14}) em dióxido de carbono supercrítico.

O linalol e o citral têm suas massas moleculares relativamente muito próximas um do outro, e entre estes dois componentes, não se evidencia uma tendência de valores maiores de coeficientes de difusão em favor do citral. Em nove casos, das quinze condições experimentais, observa-se que o linalol tem valores de coeficientes de difusão maiores que o do citral. Entre os terpenos, que possuem a mesma massa molecular, o β -pineno apresenta coeficientes de difusão maiores que os do d-limoneno e os do α -pineno em doze casos, das quinze condições experimentais. Por outro lado, em nove casos, das quinze condições experimentais, o α -pineno apresenta os menores valores de coeficientes de difusão quando comparados aos do β -pineno e do d-limoneno. Esses resultados sugerem que a forma e a estrutura molecular desses componentes influenciam as difusividades.

Spicka et al. (1994) publicaram dois coeficientes de difusão do linalol em dióxido de carbono supercrítico, mas, como eles são apresentados exclusivamente em gráfico, seus valores numéricos precisam ser estimados. Os valores estimados do gráfico são: $0,87 \times 10^{-4}$ cm^2/s (a 95,1 atm e 60 °C); e $0,80 \times 10^{-4}$ cm^2/s (a 193,5 atm e 60 °C). Estes resultados são incomuns, pois os D_{12} têm valores relativamente próximos um do outro apesar da grande diferença de densidade das condições experimentais. O D_{12} a 193,5 atm e 60 °C é aproximadamente 32 % menor do valor interpolado dos dados experimentais deste trabalho. Quanto ao outro D_{12} , a 95,1 atm e 60 °C, seria esperado um valor significativamente maior, visto que ele foi obtido numa densidade expressivamente abaixo da densidade do primeiro D_{12} . A 95,1 atm e 60 °C o valor obtido por extrapolação linear dos dados desta tese é 190 % maior que o de Spicka et al. (1994).

Funazukuri et al. (1992) apresentaram dois coeficientes de difusão do d-limoneno cujo comportamento dos valores com a densidade foi o esperado: os coeficientes de difusão

diminuem significativamente com a pressão. E estes valores são comparativamente próximos aos que foram obtidos neste trabalho. São eles: $1,09 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ (a 157,9 atm e 40 °C) e $0,866 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ (a 246,7 atm e 40 °C), que é aproximadamente 7 % maior que o valor interpolado e 2 % menor que o valor extrapolado deste trabalho experimental, respectivamente.

Contudo, como visto na Seção 6.1., os dados experimentais obtidos neste estudo para o benzeno mostraram que o nosso equipamento apresentou um bom desempenho e, assim, consideramos que os dados obtidos para os componentes de óleos essenciais são de boa qualidade.

6.2.1. Influência das propriedades de estado nos coeficientes de difusão

Os efeitos da pressão e da temperatura nos coeficientes de difusão do citral são mostrados nas Figura 17 e 18.

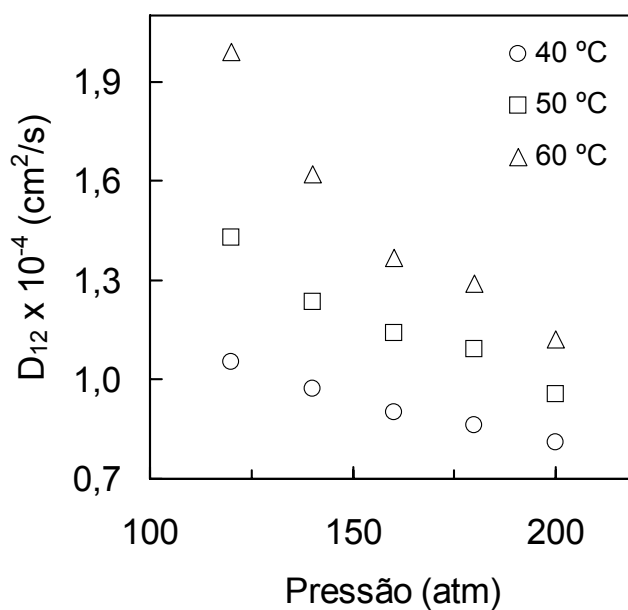


Figura 17 – Coeficientes de difusão do citral em dióxido de carbono supercrítico em função da pressão, a temperatura constante.

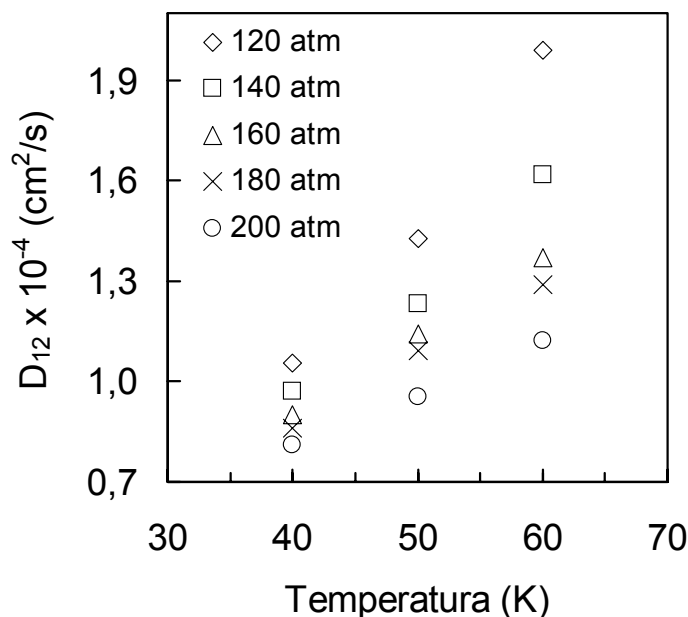


Figura 18 – Coeficientes de difusão do citral em dióxido de carbono supercrítico em função da temperatura, a pressão constante.

Observa-se que os valores dos coeficientes de difusão diminuem com o aumento da pressão à temperatura constante e esta tendência é menos acentuada a temperaturas mais baixas. Por outro lado, os coeficientes de difusão aumentam com o aumento da temperatura à pressão constante e, esta tendência, é menos acentuada a pressões mais altas. Os efeitos da pressão e temperatura nos coeficientes de difusão do d-limoneno, α -pineno, β -pineno e linalol são semelhantes aos observados nos coeficientes de difusão do citral. Esses comportamentos verificam-se em estudos de difusividades encontrados na literatura (p ex, Liong et al., 1991; Wells et al., 1992, Sengers et al., 1993; Silva e Macedo, 1998; Rezaei e Temelli, 2000).

A relação entre os coeficientes de difusão do citral e a densidade do dióxido de carbono, a temperaturas diferentes, está ilustrada na Figura 19.

Como esperado, os coeficientes de difusão diminuem linearmente com o aumento da densidade do solvente, notadamente a temperaturas baixas. Os coeficientes de difusão do d-

limoneno, α -pineno, β -pineno e linalol se portam de maneira similar ao do citral. Este comportamento em função da densidade do solvente foi observado em estudos de difusividades encontrados na literatura (p ex, Liong et al., 1991; Wells et al., 1992; Sengers et al., 1993; Silva e Macedo, 1998; Rezaei e Temelli, 2000). Conforme o meio de difusão se torna mais denso, a frequência de colisão do soluto aumenta e o percurso médio das moléculas diminui, resultando em uma difusividade menor.

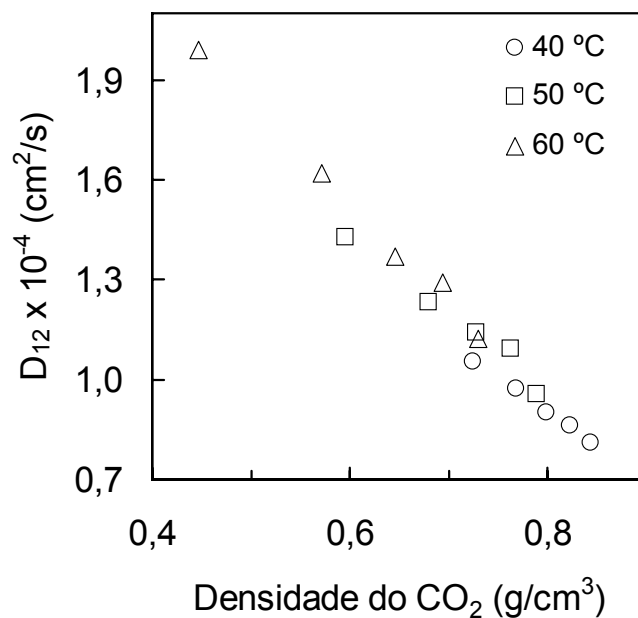


Figura 19 – Coeficientes de difusão do citral em dióxido de carbono supercrítico em função da densidade do solvente, a temperaturas diferentes.

6.2.2. Comportamento hidrodinâmico dos coeficientes de difusão

A lei de Stokes–Einstein é uma teoria de transporte de massa baseado nas equações linearizadas de Navier–Stokes da mecânica dos fluidos. Esta teoria foi desenvolvida, originalmente, para descrever a difusão lenta de grandes moléculas esféricas de soluto que são muito maiores que as moléculas de solventes. Nestas condições, o solvente é tratado como um fluido contínuo. A expressão da lei de Stokes–Einstein corresponde à condição de camada

limite de escoamento de fluido, onde o fluido se fixa na superfície da partícula que se difunde. Esta teoria também supõe que o movimento difusional do soluto é somente um movimento translacional randômico, sendo desconsideradas as interações rotacionais entre o soluto e moléculas vizinhas e qualquer associação entre soluto e as moléculas de solvente. Nestas condições, a lei de Stokes–Einstein prediz que o coeficiente de difusão é controlado principalmente pela viscosidade macroscópica e o raio hidrodinâmico do soluto que se difunde, conforme descrito pela Equação (24):

$$D_{12} = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (24)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, η a viscosidade do solvente, e R_h é o raio hidrodinâmico do soluto. O raio hidrodinâmico não é geometricamente óbvio e, em muitos casos, ele é muito difícil de calcular ou estimar devido às diferentes formas das moléculas e à falta de parâmetros atômicos realísticos em rearranjos moleculares. A variação não-linear dos coeficientes de difusão com o recíproco da viscosidade e o desvio de interceptação com a origem indica divergência do modelo de Stokes–Einstein. As diferenças entre valores calculados e medidos correspondem a uma incerteza no raio efetivo do soluto.

O comportamento hidrodinâmico dos coeficientes de difusão do citral em dióxido de carbono supercrítico pode ser visto na Figura 20, onde estão representados em coordenadas de Stokes-Einstein, D_{12} versus T/η , onde η é a viscosidade do dióxido de carbono.

Nota-se uma aproximação linear dos pontos, mas sua extrapolação resulta numa pequena intersecção na ordenada, indicando um leve desvio hidrodinâmico das difusividades. O mesmo comportamento ocorre com o d-limoneno, α -pineno, β -pineno e linalol. Resultados semelhantes para outras substâncias são apresentados na literatura (p ex, Debenedetti e Reid, 1986; Wells et al, 1992; Spicka et al., 1994; Silva e Macedo, 1998).

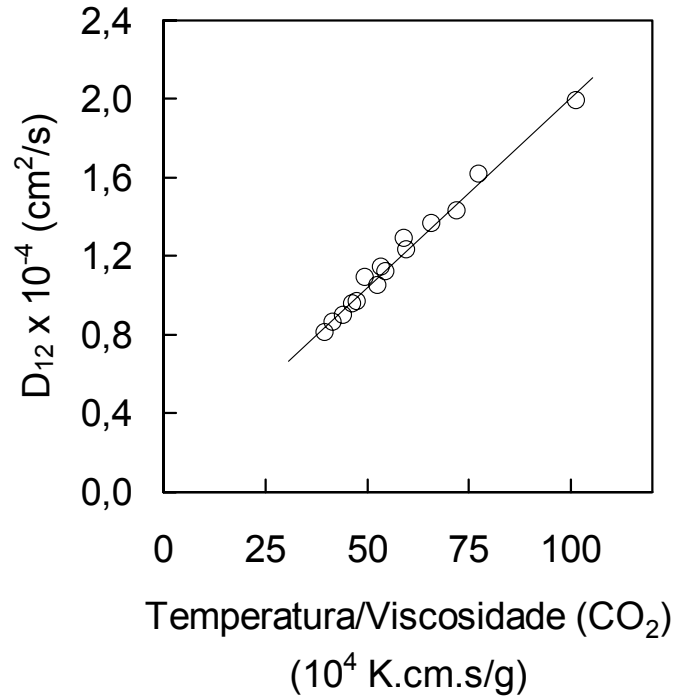


Figura 20 – Coeficientes de difusão do citral em dióxido de carbono supercrítico representados em coordenadas de Stokes-Einstein.

6.3. Modelagem das difusividades

A Tabela 11 contém todos os dados de substâncias puras necessários aos cálculos de previsão, onde M é a massa molecular, P_c é a pressão crítica, T_c é a temperatura crítica, V_c é o volume crítico molar, T_{eb} é a temperatura no ponto normal de ebulição, V_{eb} é o volume no ponto normal de ebulição, σ_{LJ} é o diâmetro molecular de Lennard-Jones e ϵ_{LJ}/k é o parâmetro de energia de Lennard-Jones.

6.3.1. Equações de previsão

Foram selecionadas e avaliadas, com os dados obtidos neste trabalho, onze equações de previsão. Entre as *equações puramente preditivas* foram selecionadas: seis correlações hidrodinâmicas, a equação de Wilke e Chang (1955), a equação de Scheibel (1954), a equação de Lysis e Ratcliff (1968), a equação de Reddy-Doraiswamy (1967), a equação de Hayduk e

Minhas (Reid et al., 1988) e a equação de Tyn-Calus (Reid et al., 1988); o modelo de difusão de He-Yu-Su (He et al., 1998); e a correlação de Cathpole e King (1994). As propriedades dos componentes, necessárias nessas equações, estão listadas na Tabela 11.

Dentre equações com parâmetros ajustados encontrados na literatura, foram selecionadas as seguintes: o modelo de difusão mútua de Dymond (Chen et al., 1982; Dymond, 1974) e dois modelos de correlação de Lennard-Jones de Liu-Silva-Macedo, LSM-energia e LSM-diâmetro, (Liu et al., 1997). Cada uma das onze equações será sucintamente apresentada nos próximos parágrafos.

Tabela 11 – Dados de substâncias puras, necessários aos cálculos experimentais e de modelagem.

| Propriedade | CO ₂ | d-limoneno | α -pineno | β -pineno | linalol | citral |
|---------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| M (g/mol) | 44,0098 | 136,237 | 136,237 | 136,237 | 154,254 | 152,238 |
| T_c (K) | 304,21 ^a | 653 ^f | 644 ^f | 643 ^k | 645,8 ^l | 692,7 ^l |
| P_c (bar) | 73,83 ^a | 29,0 ^a | 27,6 ^a | 27,60 ^a | 25,95 ^l | 23,15 ^l |
| V_c (cm ³ /mol) | 94,0 ^b | 470 ^f | 454 ^f | 494 ^a | 558 ^l | 591 ^l |
| T_{eb} (K) | 202,98 ^c | 450,60 ^g | 429,29 ^j | 439,19 ^j | 472,0 ^m | 502,2 ^m |
| V_{eb} (cm ³ /mol) | 33,32 ^d | 186,09 ^h | 178,63 ^h | 186,66 ^h | 218,72 ^h | 221,70 ^h |
| σ_{LJ} (Å) | 3,26192 ^e | 6,21920 ⁱ | 6,28553 ⁱ | 6,28262 ⁱ | 6,40654 ⁱ | 6,75868 ⁱ |
| ϵ_{LJ}/κ (K) | 500,71 ^e | 505,42 ⁱ | 498,46 ⁱ | 497,68 ⁱ | 499,85 ⁱ | 536,15 ⁱ |

^a DIPPR (1998); ^b Mathews (1972); ^c Média dos valores estimados obtidos pelo método de Joback (Reid et al., 1988) e pela regra de Guldberg: $T_{eb} = (2/3)T_c$; ^d Estimado pela expressão de Tyn-Calus (Reid et al., 1988); ^e Liu et al. (1998); ^f Tsonopoulos e Ambrose (1996); ^g Farelo et al., (1991); ^h Média dos valores estimados pela expressão de Tyn-Calus e pelo método de Le Bas (Reid et al., 1988); ⁱ Silva et al., (1998); ^j Boublik et al., (1973); ^k Nokay (1959); ^l Média dos valores estimados obtidos pelo método de Ambrose e pelo método de Joback (Reid et al., 1988); ^m Perry e Green (1984).

As equações baseadas na teoria hidrodinâmica (brevemente introduzida na Seção 6.2.2.) têm algumas limitações que convém serem repetidas aqui: a viscosidade do solvente

deve ser conhecida; a relação de proporcionalidade inversa entre a difusividade e a viscosidade dessas equações é válida apenas para moléculas esféricas de soluto suficientemente grandes de modo que o solvente possa ser considerado um meio contínuo; o parâmetro de tamanho do soluto é caracterizado deficientemente pelo seu volume molar à temperatura normal de ebulição e, assim, as equações não podem distinguir eventuais isômeros estruturais que difundem a taxas diferentes; o volume molar do soluto tem de ser avaliado à sua temperatura normal de ebulição, muitas vezes sendo necessário sua estimação por métodos de contribuição de grupo.

A equação de Wilke–Chang

A relação de Stokes–Einstein modificada, que foi desenvolvida por Wilke e Chang (1955), é um modo bem conhecido de correlacionar coeficientes de difusão. Esta expressão é puramente empírica e foi desenvolvida ao se determinar os coeficientes de difusão de 25 combinações orgânicas em água e estabelecer uma expressão que se ajustasse bem àqueles dados, Equação (25):

$$D_{12} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_1)^{0,5} T}{\eta_1 V_{2,eb}^{0,6}} \quad (25)$$

onde ϕ é um fator de associação adimensional para o solvente (foram determinados pelos autores os seguintes fatores de associação: 1,0 para solventes não associados, 1,5 para etanol, 1,9 para metanol, e 2,6 para água); M é a massa molecular, g/mol; T é a temperatura, K; η é a viscosidade, cP; e V é o volume molar, cm³/mol. Os subscritos 1, 2 e *eb* representam ‘solvente’, ‘soluto’ e ‘ponto normal de ebulição’, respectivamente. Os volumes molares à temperatura normal de ebulição foram calculados pelo método de contribuições de grupo de Le Bas (Reid et al., 1988) e/ ou pela relação de Tyn e Calus (Reid et al., 1988). A temperatura

normal de ebulição do dióxido de carbono utilizada neste trabalho é a média dos resultados obtidos pelos métodos de Joback e pela regra de Gulberg ($T_{eb} = T_c \cdot 2/3$) (Reid et al., 1988).

A equação de Tyn–Calus

Esses autores propuseram que D_{12} pode ser estimado pela Equação (26) (Reid et al., 1988):

$$D_{12} = 8,93 \times 10^{-8} \frac{V_{1,eb}^{0,267}}{V_{2,eb}^{0,433}} \left(\frac{\tau_{1,eb}}{\tau_{2,eb}} \right)^{0,15} \frac{T}{\eta_1} \quad (26)$$

onde τ é a tensão superficial em $\text{g}/(\text{cm} \cdot \text{s}^2)$. A relação entre as tensões superficiais foi calculada pelo método de estados correspondentes de Brock e Bird, descrito por Reid et al. (1988).

A equação de Scheibel

A Equação (27) é a equação proposta por Scheibel (1954):

$$D_{12} = \frac{8,2 \times 10^{-8} T}{\eta_1 V_{2,eb}^{1/3}} \left[1 + \left(\frac{3V_{1,eb}}{V_{2,eb}} \right)^{2/3} \right] \quad (27)$$

A equação de Reddy–Doraiswamy

A equação proposta por Reddy e Doraiswamy (1967) é descrita pela Equação (28):

$$D_{12} = \beta \times \frac{T \sqrt{M_1}}{\eta_1 V_{2,eb}^{1/3} V_{1,eb}^{1/3}} \quad (28)$$

onde β é uma constante dependente dos volumes molares relativos do solvente e do soluto.

Para $V_1 / V_2 \leq 1,5$ então $\beta = 10^{-7}$; caso contrário $\beta = 8,5 \times 10^{-8}$.

A equação de Lulis–Ratcliff

Lulis e Ratcliff (1968) propuseram a Equação (29):

$$D_{12} = \frac{8,52 \times 10^{-8} T}{\eta_1 V_{1,eb}^{1/3}} \left[1,40 \left(\frac{V_{1,eb}}{V_{2,eb}} \right)^{1/3} + \left(\frac{V_{1,eb}}{V_{2,eb}} \right) \right] \quad (29)$$

A equação de Hayduck–Minhas

Hayduk e Minhas (Reid et al., 1988) propuseram uma equação semelhante àquela previamente introduzida por Wilke e Chang (1955). Para soluções não aquosas, o coeficiente de difusão é determinado pela Equação (30):

$$D_{12} = 1,55 \times 10^{-8} \frac{V_{1,eb}^{0,27} T^{1,29} \tau_1^{0,125}}{V_{2,eb}^{0,42} \eta_1^{0,92} \tau_2^{0,105}} \quad (30)$$

O motivo de se utilizar, especificamente, a Equação (30) é que o modelo de Hayduk e Minhas foi desenvolvido para sistemas líquidos e não especificamente para sistemas de fluidos supercríticos. Assim, as correlações a serem utilizadas em cada caso dependem do tipo de sistema soluto–solvente.

A equação de Dymond

A base do modelo de esferas rígidas (*rough hard sphere* – RHS) consiste em um fluido denso ser considerado um agrupamento de esferas rígidas com coeficientes de

transporte, os quais são diretamente relacionados aos coeficientes de difusão a baixas densidades pela formulação aproximada de Enskog (Chapman e Cowling, 1970). Os resultados obtidos por Dymond (1974) para autodifusão de esferas rígidas levaram Chen et al. (1982) a sugerirem que a equação de volume livre que descreve a difusão de um soluto infinitamente diluído num solvente poderia ser expressa na forma da Equação (31):

$$D_{12} = B\sqrt{T}(V_1 - V_D) \quad (31)$$

onde V_D é uma constante caracterizadora do solvente, V_1 é o volume molar do solvente e B é uma constante caracterizadora tanto do soluto como do solvente. Com os dados experimentais as constantes V_D e B foram obtidas da regressão linear por mínimos quadrados da Equação (31).

A equação de He-Yu-Su

He et al. (1998) sugeriram uma modificação do modelo de Chen et al. (1982). Eles propuseram que coeficientes de difusão binários a diluição infinita obedecem a Equação (32):

$$D_{12} = A \times 10^{-11} (V_1^k - B^*) \frac{T}{\sqrt{M_2}} \quad (32)$$

desde que satisfeitas as seguintes restrições, Equações (33) a (36):

$$k = 1, \rho_{1,r} \geq 1,2 \quad (33)$$

$$k = 1 + \frac{(\rho_{1,r} - 1,2)}{\sqrt{M_1}}, \rho_{1,r} < 1,2 \quad (34)$$

$$A = 0,29263 + 1,673 \cdot \exp\left(\frac{-0,75832 \sqrt{M_1 \cdot V_{1,c}}}{P_{1,c}}\right), \rho_{1,r} \geq 0,21 \quad (35)$$

$$B^* = 0,077 \cdot T_{1,c}, \rho_{1,r} \geq 0,21 \quad (36)$$

onde ρ é a densidade e os subscritos r e c representam ‘reduzida’ e ‘crítica’, respectivamente.

A equação de Cathpole-King

Cathpole e King (1994) desenvolveram uma correlação de predição de coeficientes de difusão binários para fluidos próximos do ponto crítico. Eles consideraram o coeficiente de difusão binário à diluição infinita, como um desvio do valor da autodifusividade do solvente, Equação (37):

$$D_{12} = 2^{3/2} \cdot D_{11} \frac{F}{X} \quad (37)$$

onde D_{11} é o coeficiente de autodifusão do solvente, X é um fator de razões de massa e de tamanho definido pela Equação (38):

$$X = \frac{\left[1 + (V_{2,c} / V_{1,c})^{1/3}\right]^2}{\sqrt{1 + M_1 / M_2}} \quad (38)$$

e F é um fator de correção definido para duas classes diferentes de sistemas:

- ✓ *Sistemas de classe I*: Todos os alifáticos, exceto cetonas em dióxido de carbono e etileno. Excetua-se, também, o naftaleno para o etileno. Inclui, portanto, os componentes de óleos essenciais utilizados neste trabalho. Nesta classe de sistema, F é independente do parâmetro X e está relacionado pela Equação (39):

$$F = 1,0 \pm 0,1, \quad 2 < X \quad (39)$$

- ✓ *Sistemas de classe 2:* Todos os aromáticos, cetonas e tetracloreto de carbono em dióxido de carbono. Todos os aromáticos em propano, hexano, dimetilbutano, clorotrifluormetano e hexafluoreto sulfúrico; 2-propanona em clorotrifluormetano; tetracloreto de carbono em hexafluoreto sulfúrico. Nesta classe de sistema, F tem uma fraca dependência de X , Equação (40):

$$F = 0,664 \cdot X^{0,17} \pm 0,1, \quad 2 < X < 10 \quad (40)$$

Considerando as correlações de Dymond (1972) e de Erkey et al. (1990) para D_{11} e modificando-lhes a dependência de temperatura, Cathpole e King (1994) obtiveram a expressão final do modelo de coeficientes de difusão binários a diluição infinita, Equação (41):

$$D_{12} = 5,152 \cdot D_{1,c} T_r (\rho_{1,r}^{-2/3} - 0,4510) \frac{F}{X} \quad (41)$$

O coeficiente de autodifusão no ponto crítico, $D_{1,c}$, é estimado pela correlação empírica de Fuller et al. (1966), modificada para calcular D_{11} em função da densidade crítica do solvente ($\rho_{1,c}$) pela Equação (42):

$$D_{1,c} = \frac{4,300 \times 10^{-7} \cdot M_1^{0,5} \cdot T_c^{0,75}}{(\Sigma_{v,1})^{2/3} \cdot \rho_{1,c}} \quad (42)$$

onde $\rho_{1,c}$ é em Kg/m^3 , T_c é em K e os volumes difusivos, $\Sigma_{v,1}$, são calculados de acordo com Reid et al. (1988).

As equações de Liu-Silva-Macedo

Liu et al. (1997) estudaram as difusividades binárias em sistemas reais e propuseram três equações aplicáveis aos estados gasoso, líquido e supercrítico, um totalmente preditivo e dois envolvendo apenas um parâmetro. No presente trabalho foram utilizadas as duas correlações que envolvem um parâmetro. Essas equações são extensões empíricas do modelo de Lennard-Jones para autodifusão (Liu et al., 1998) no qual se utilizou o formalismo da teoria cinética dos gases. A estimativa dos coeficientes de difusão binários a diluição infinita é fornecida pelas Equações (43) a (46):

$$D_{12} = 21,16 \left(\frac{1000RT}{M_{12}} \right)^{1/2} \frac{V_1}{N_a \sigma_{ef,12}^2} \times \exp \left(- \frac{0,75 \rho_1 \sigma_{ef,1}^3}{1,2588 - \rho_1 \sigma_{ef,1}^3} - \frac{0,27862 (\varepsilon_{LJ,12} / k)}{T} \right) \quad (43)$$

$$\sigma_{ef,12} = 2^{1/6} \sigma_{LJ,12} \left[1 + \sqrt{\frac{1,3229T}{(\varepsilon_{LJ,12} / k)}} \right]^{-1/6} \quad (44)$$

$$M_{12} = \frac{2M_1M_2}{M_1 + M_2} \quad (45)$$

$$\sigma_{ef,1} = 2^{1/6} \sigma_{LJ,1} \left[1 + \sqrt{\frac{1,3229T}{(\varepsilon_{LJ,1} / k)}} \right]^{-1/6} \quad (46)$$

onde $N_a = 6,02486 \times 10^{23}$ é a constante de Avogrado; $R = 8,3144$ (J/(mol·K)) é a constante dos gases ideais; $\sigma_{LJ,12}$ (cm) e $\varepsilon_{LJ,12}/k$ (K) são os parâmetros de Lennard-Jones; $\rho_1 = N_a/V_1$ (cm⁻³) é a densidade em número do solvente. O subscrito 12 denota 'binário'.

Para substâncias cujos coeficientes de autodifusão foram correlacionadas por Liu et al. (1998), os parâmetros do potencial de Lennard-Jones podem ser obtidos daquele trabalho. É o caso do dióxido de carbono, cujos valores se encontram na Tabela 11. Para outras substâncias, as equações generalizadas de Silva et al. (1998) devem ser utilizadas, Equações (47) e (48):

$$\varepsilon_{LJ,1} / k = 0,774T_c \quad (47)$$

$$\sigma_{LJ,1} = 10^{-8} \left[0,17791 + 11,779 \frac{T_c}{P_c} - 0,049029 \left(\frac{T_c}{P_c} \right)^2 \right]^{1/3} \quad (48)$$

como é o caso com os componentes de óleos essenciais de frutos cítricos, cujos valores estimados se encontram na Tabela 11.

Para a correlação envolvendo um parâmetro de interação energética (k_{12}^{en}), ajustável aos dados experimentais, as regras de combinação utilizadas são as Equações (49) e (50):

$$\varepsilon_{LJ,12} / k = (1 - k_{12}^{en}) \frac{\sqrt{\sigma_{LJ,1}^3 (\varepsilon_{LJ,1} / k) \sigma_{LJ,2}^3 (\varepsilon_{LJ,2} / k)}}{\sigma_{LJ,12}^3} \quad (49)$$

$$\sigma_{LJ,12} = \frac{\sigma_{LJ,1} + \sigma_{LJ,2}}{2} \quad (50)$$

No caso da correlação envolvendo um parâmetro de interação no diâmetro (k_{12}^d), ajustável aos dados experimentais, as regras de combinação utilizadas são as Equações (51) e (52):

$$\varepsilon_{LJ,12} / k = \frac{8 \cdot \sqrt{\sigma_{LJ,1}^3 (\varepsilon_{LJ,1} / k) \sigma_{LJ,2}^3 (\varepsilon_{LJ,2} / k)}}{(\sigma_{LJ,1} + \sigma_{LJ,2})^3} \quad (51)$$

$$\sigma_{LJ,12} = \left(1 - k_{12}^d\right) \frac{\sigma_{LJ,1} + \sigma_{LJ,2}}{2} \quad (52)$$

Para ajustar os parâmetros k_{12}^{en} e k_{12}^d utilizou-se o método da secção áurea.

6.3.2. Comparação entre os dados experimentais e os estimados

Os desvios dos valores de previsão, em relação aos valores experimentais, são calculados pela média dos módulos dos desvios percentuais (*average absolute deviation – AAD %*), Equação (53):

$$AAD = \left(\frac{100}{NPD} \right) \sum_{i=1}^{NPD} \frac{|D_{12,i}^{calculada} - D_{12,i}^{experimental}|}{D_{12,i}^{experimental}} \quad (53)$$

onde *NPD* é a notação para ‘número de pontos experimentais’. A Tabela 12 apresenta os desvios calculados pela Equação (53) para os onze modelos em análise.

Entre as equações puramente preditivas, algumas das equações hidrodinâmicas são muito satisfatórias para os sistemas estudados aqui. É o caso da equação de Hayduk-Minhas para o α -pineno ($AAD = 3,31\%$) e para o citral ($AAD = 2,03\%$), e da equação de Scheibel para o β -pineno ($AAD = 3,56\%$), que apresentaram os melhores resultados para esses sistemas. A equação que apresentou o melhor desempenho geral foi a equação de He-Yu-Su, com um AAD médio de $4,22\%$ para os cinco componentes. Por outro lado, a equação hidrodinâmica de Lulis-Ratclif apresentou os piores resultados em todos os sistemas estudados ($53,46\% \leq AAD \leq 65,10\%$).

Como esperado, as equações de parâmetros ajustados apresentam, em geral, menores AAD que as equações puramente preditivas. A equação de Liu-Silva-Macedo, com um parâmetro de interação para a regra de combinação do diâmetro (LSM-diâmetro), mostrou ser

a equação mais eficiente em correlacionar as difusividades do limoneno ($AAD = 3,16\%$) e a do linalol ($AAD = 3,49\%$). A equação de Dymond, com dois parâmetros ajustáveis, foi menos eficiente que a de LSM-diâmetro em todos os sistemas estudados.

Tabela 12 – Resultados dos cálculos dos desvios para as equações de previsão dos coeficientes de difusão dos componentes de óleos essenciais de frutos cítricos.

| Equações | Número de parâmetros | Limoneno <i>AAD</i> % | α -pineno <i>AAD</i> % | β -pineno <i>AAD</i> % | Linalol <i>AAD</i> % | Citral <i>AAD</i> % |
|------------------|----------------------|--------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------|------------------------|
| LSM-diâmetro | 1 | 3,16 ^k | 3,58 ^l | 3,58 ^m | 3,49 ⁿ | 3,19 ^o |
| LSM-energia | 1 | 3,22 ^f | 3,84 ^g | 3,79 ^h | 3,51 ⁱ | 3,45 ^j |
| Dymond | 2 | 4,05 ^a | 3,83 ^b | 4,90 ^c | 4,03 ^d | 4,31 ^e |
| He-Yu-Su | 0 | 4,04 | 4,08 | 6,55 | 3,53 | 3,48 |
| Cathpole-King | 0 | 5,68 | 6,62 | 5,61 | 3,59 | 3,35 |
| Hayduk-Minhas | 0 | 4,39 | 3,31 | 7,75 | 4,11 | 2,03 |
| Scheibel | 0 | 6,79 | 9,34 | 3,56 | 3,51 | 4,76 |
| Wilke-Chang | 0 | 5,69 | 3,92 | 9,63 | 8,07 | 6,88 |
| Lusis-Ratcliff | 0 | 14,67 | 16,82 | 9,17 | 13,12 | 14,82 |
| Tyn-Calus | 0 | 16,39 | 20,23 | 11,68 | 16,08 | 19,69 |
| Reddy-Doraiswamy | 0 | 61,54 | 63,73 | 53,46 | 62,42 | 65,10 |

^a $B = 1,3735 \times 10^{-7}$ e $V_D = 12,04$; ^b $B = 1,6996 \times 10^{-7}$ e $V_D = 21,61$; ^c $B = 1,3712 \times 10^{-7}$ e $V_D = 9,30$; ^d $B = 1,3508 \times 10^{-7}$ e $V_D = 14,10$; ^e $B = 1,3865 \times 10^{-7}$ e $V_D = 16,31$; ^f $k_{12}^{en} = 0,4116522$; ^g $k_{12}^{en} = 0,4470530$; ^h $k_{12}^{en} = 0,5212889$; ⁱ $k_{12}^{en} = 0,3713018$; ^j $k_{12}^{en} = 0,4662196$; ^k $k_{12}^d = 0,0972890$; ^l $k_{12}^d = 0,1029935$; ^m $k_{12}^d = 0,1212778$; ⁿ $k_{12}^d = 0,0836046$; ^o $k_{12}^d = 0,1076747$

7. Abordagem numérica da dispersão num tubo circular

O estudo efetuado nesta tese até agora se limitou a utilizar o fenômeno de dispersão de Taylor-Aris como uma ferramenta para medir, experimentalmente, os coeficientes de difusão binários. Contudo, o fenômeno de dispersão de Taylor-Aris não é de percepção imediata. Além disso, a solução da equação de difusão-convecção apresentada na Seção 4.2.5. não permite estudar, com flexibilidade, os fenômenos envolvidos na dispersão dentro de um tubo circular.

Por outro lado, uma solução numérica permitiria avaliar, por exemplo, como a dispersão no tubo cilíndrico é influenciada notavelmente pela difusão radial. Igualmente, a dispersão em fluidos não-newtonianos pode ser facilmente verificada por uma solução numérica e comparada com aquela obtida pelo método analítico de Taylor e Aris, que é válida apenas para fluidos newtonianos.

Ananthkrishnan et al. (1965) e Bollen (1999), por exemplo, obtiveram e estudaram soluções numéricas da equação de difusão-convecção na dispersão longitudinal de um soluto em tubo circular. Também, diversos estudos teóricos do mesmo fenômeno foram publicados após os trabalhos fundamentais de Taylor e de Aris (Dash et al., 2000).

Assim, neste Capítulo, é apresentada uma solução numérica da equação de difusão-convecção utilizando o método dos volumes finitos. Com esta abordagem numérica, os fenômenos de dispersão de um soluto dentro de um tubo circular retilíneo são estudados e os resultados são comparados com aqueles do método analítico de Taylor-Aris. Não se tem o objetivo de simular os experimentos de determinação de coeficientes de difusão efetuados na primeira parte deste trabalho, mas sim fazer a confrontação entre essa solução numérica e a solução analítica de Taylor e Aris para o mesmo problema físico, visto que a primeira solução não está limitada pelas hipóteses restritivas da segunda.

7.1. Solução numérica da equação de difusão-convecção

A Equação (54), denominada *equação de difusão-convecção*, descreve a dispersão de um soluto no escoamento laminar de uma fase móvel, que se desloca em regime estacionário através de um tubo circular retilíneo de extremidades abertas:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U_{MAX} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] \frac{\partial C}{\partial z} + D_{12} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (54)$$

Na Equação (54), C é o campo de concentração do soluto, U_{MAX} é a velocidade linear máxima do solvente no centro do tubo, n estabelece o comportamento do fluido (Equação 76), R é o raio interno do tubo, t , ϕ , r e z representam o tempo e as coordenadas angular cilíndrica, radial e axial, respectivamente. As coordenadas cilíndricas (r, ϕ, z) abrangem $(0 < r < R, 0 \leq \phi < 2\pi, 0 < z < L)$, onde L é o comprimento do tubo. Quando a concentração do soluto é uniforme na coordenada cilíndrica ϕ , isto é, a concentração é uniforme para um dado r , z e t , o problema resultante é axissimétrico. Logo, a Equação (54) pode ser simplificada, Equação (55):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U_{MAX} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] \frac{\partial C}{\partial z} + D_{12} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (55)$$

O campo de concentração do soluto, $C(r, z, t)$, descreve a distribuição espacial e temporal do soluto introduzido no escoamento do solvente e é assumido satisfazer as seguintes condições de contorno:

- ✓ Não há fluxo de soluto através da parede do tubo, Equação (56):

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{quando} \quad r = R; \quad (56)$$

- ✓ O fenômeno de difusão ocorre apenas entre $0 < z < L$. Na entrada e na saída do tubo ocorre apenas o fenômeno de convecção. Isto é descrito pelas Equações (57) e (58):

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0, \forall r} = 0 \quad (57)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=L, \forall r} = 0 \quad (58)$$

Na condição inicial, $t = 0$, o meio apresenta uma concentração inicial de soluto uniforme, $C = 0$, exceto em $z = 0$, onde $C = C_o$ para qualquer valor de r .

A Figura 21 mostra, esquematicamente, o domínio de cálculo representativo de um volume axissimétrico do tubo.

A discretização da Equação (55) pelo método dos volumes finitos, com interpolação linear e utilizando uma formulação totalmente implícita, produz a Equação (59):

$$\left(\frac{C_{i,j}^{k+1} - C_{i,j}^k}{\Delta t} \right) \cdot \pi \cdot (r_e^2 - r_o^2) \cdot \left(\frac{dz_n + dz_s}{2} \right) =$$

$$+ \left[-D_{12} \frac{(C_{i,j}^{k+1} - C_{i,j-1}^{k+1})}{dr_o} \right] \cdot \pi \cdot r_o \cdot (dz_n + dz_s)$$

$$\begin{aligned}
 & - \left[-D_{12} \frac{(C_{i,j+1}^{k+1} - C_{i,j}^{k+1})}{dr_e} \right] \cdot \pi \cdot r_e \cdot (dz_n + dz_s) \\
 & + \left[-D_{12} \frac{(C_{i,j}^{k+1} - C_{i-1,j}^{k+1})}{dz_n} + U_{MAX} \cdot \left[1 - \left(\frac{r_j}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] \cdot C_{i-1/2,j}^{k+1} \right] \cdot \pi \cdot (r_o^2 - r_e^2) \\
 & - \left[-D_{12} \frac{(C_{i+1,j}^{k+1} - C_{i,j}^{k+1})}{dz_s} + U_{MAX} \cdot \left[1 - \left(\frac{r_j}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] \cdot C_{i+1/2,j}^{k+1} \right] \cdot \pi \cdot (r_o^2 - r_e^2)
 \end{aligned} \tag{59}$$

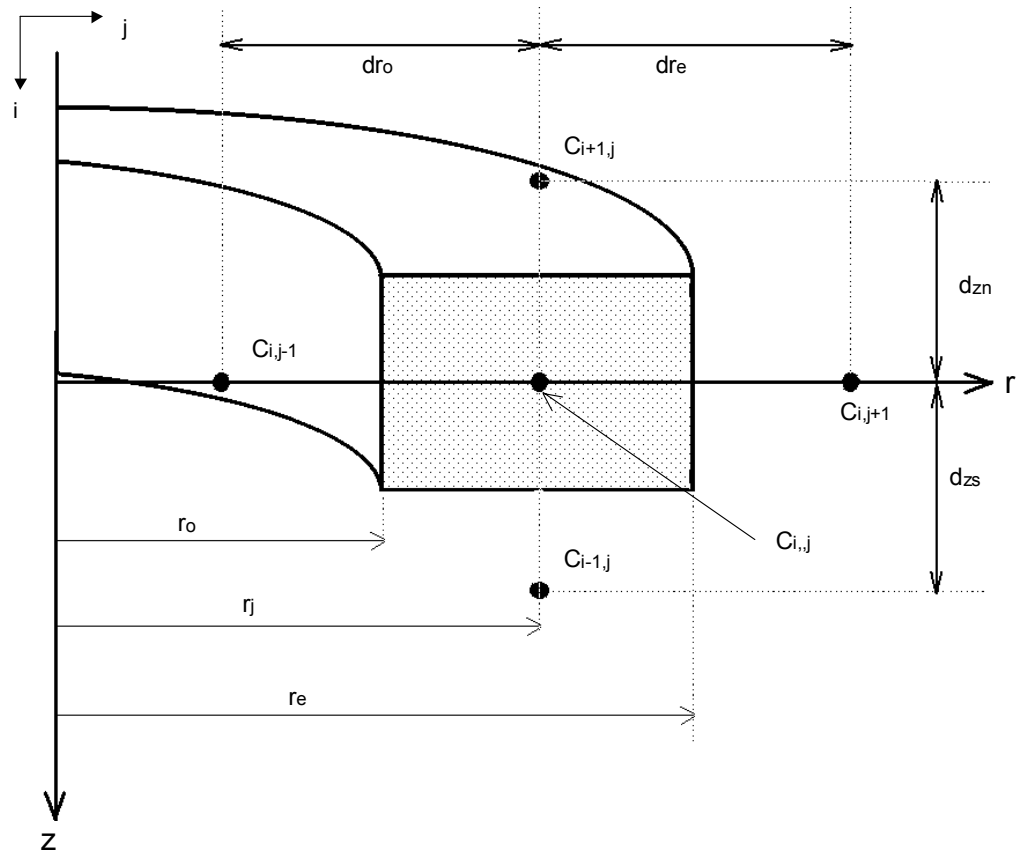


Figura 21 – Representação de um elemento de volume axissimétrico do domínio de cálculo.

Utiliza-se a média aritmética para estimar $C_{i+1/2,j}^{k+1}$ e $C_{i-1/2,j}^{k+1}$, assim:

$$C_{i+1/2,j}^{k+1} = (C_{i,j}^{k+1} + C_{i+1,j}^{k+1})/2 \text{ e } C_{i-1/2,j}^{k+1} = (C_{i-1,j}^{k+1} + C_{i,j}^{k+1})/2. \text{ Agrupando os diferentes termos em } C$$

da Equação (59), obtém-se um sistema linear que pode ser representado pela Equação (60):

$$S1_{i,j} C_{i,j-1}^{k+1} + S2_{i,j} C_{i-1,j}^{k+1} + S3_{i,j} C_{i,j}^{k+1} + S4_{i,j} C_{i+1,j}^{k+1} + S5_{i,j} C_{i,j+1}^{k+1} = S6_{i,j} \quad (60)$$

cujos coeficientes são dados pelas Equações (61) a (66):

$$S1_{i,j} = \frac{D_{12}}{dr_o} \cdot \pi \cdot r_o (dz_n + dz_s) \quad (61)$$

$$S2_{i,j} = \left(\frac{D_{12}}{dz_n} + \frac{U_{MAX}}{2} \cdot \left\{ 1 - \left(\frac{r_j}{R} \right)^{\frac{n+1}{2}} \right\} \right) \cdot \pi \cdot (r_o^2 - r_e^2) \quad (62)$$

$$S3_{i,j} = -\frac{\pi}{\Delta t} (r_e^2 - r_o^2) \cdot \left(\frac{dz_n + dz_s}{2} \right) - \frac{D_{12}}{dr_o} \cdot \pi \cdot r_o (dz_n + dz_s)$$

$$+ \left[-\frac{D_{12}}{dz_n} + \frac{U_{MAX}}{2} \cdot \left\{ 1 - \left(\frac{r_j}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right\} \right] \cdot \pi \cdot (r_o^2 - r_e^2)$$

$$+ \left[-\frac{D_{12}}{dz_s} - \frac{U_{MAX}}{2} \cdot \left\{ 1 - \left(\frac{r_j}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right\} \right] \cdot \pi \cdot (r_o^2 - r_e^2) - \frac{D_{12}}{dr_e} \cdot \pi \cdot r_e \cdot (dz_n + dz_s) \quad (63)$$

$$S4_{i,j} = \left[\frac{D_{12}}{dz_s} - \frac{U_{MAX}}{2} \cdot \left\{ 1 - \left(\frac{r_j}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right\} \right] \cdot \pi \cdot (r_o^2 - r_e^2) \quad (64)$$

$$S5_{i,j} = \frac{D_{12}}{dr_e} \cdot \pi \cdot r_e \cdot (dz_n + dz_s) \quad (65)$$

$$S6_{i,j} = -\frac{C_{i,j}^k}{\Delta t} \cdot \pi \cdot (r_e^2 - r_o^2) \cdot \left(\frac{dz_n + dz_s}{2} \right) \quad (66)$$

A discretização das condições de contorno leva às seguintes expressões:

- ✓ Para a coluna $j = 1$, o fluxo radial oeste é nulo em razão da simetria, Equação (67):

$$-D_{12} \frac{(C_{i,j}^{k+1} - C_{i,j-1}^{k+1})}{dr_o} = 0 \quad \text{visto que} \quad C_{i,j}^{k+1} = C_{i,j-1}^{k+1} \quad (67)$$

então, seguindo a forma da Equação (60), obtém-se a Equação (68):

$$S2_{i,1} C_{i-1,1}^{k+1} + (S3_{i,1} + S1_{i,1}) \cdot C_{i,1}^{k+1} + S4_{i,1} C_{i+1,1}^{k+1} + S5_{i,1} C_{i,2}^{k+1} = S6_{i,1} \quad (68)$$

- ✓ Para a coluna $j = n$, o fluxo radial é nulo (parede do tubo), Equação (69):

$$D_{12} \frac{(C_{i,j+1}^{k+1} - C_{i,j}^{k+1})}{dr_e} = 0 \quad \text{visto que} \quad C_{i,j+1}^{k+1} = C_{i,j}^{k+1} \quad (69)$$

resultando na Equação (70):

$$S1_{i,n} C_{i,n-1}^{k+1} + S2_{i,n} C_{i-1,n}^{k+1} + (S3_{i,n} + S5_{i,n}) \cdot C_{i,n}^{k+1} + S4_{i,n} C_{i+1,n}^{k+1} = S6_{i,n} \quad (70)$$

- ✓ Para a linha $i = 1$, o fluxo de massa que ingressa no tubo é considerado de natureza apenas convectiva, Equação (71):

$$-D_{12} \frac{(C_{i,j}^{k+1} - C_{i-1,j}^{k+1})}{dz_n} = 0 \quad \text{visto que} \quad C_{i,j}^{k+1} = C_{i-1,j}^{k+1} \quad (71)$$

resultando na Equação (72):

$$S1_{1,j} C_{1,j-1}^{k+1} + (S3_{1,j} + S2_{1,j}) \cdot C_{1,j}^{k+1} + S4_{1,j} C_{2,j}^{k+1} + S5_{1,j} C_{1,j+1}^{k+1} =$$

$$S6_{1,j} - U_{MAX} \left[1 - \left(\frac{r_j}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] \cdot C_o \pi (r_o^2 - r_e^2) \quad (72)$$

- ✓ Para a linha $i = m$, o fluxo de massa que sai do tubo é considerado de natureza apenas convectiva, Equação (73):

$$D_{12} \frac{(C_{i+1,j}^{k+1} - C_{i,j}^{k+1})}{dz_s} = 0 \quad \text{visto que} \quad C_{i+1,j}^{k+1} = C_{i,j}^{k+1} \quad (73)$$

resultando na Equação (74):

$$\begin{aligned}
 & S1_{m,j} C_{m,j-1}^{k+1} + S2_{m,j} C_{m-1,j}^{k+1} + \left(S3_{m,j} + S4_{m,j} - U_{MAX} \left[1 - \left(\frac{r_j}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] \cdot \pi \cdot (r_o^2 - r_e^2) \right) \\
 & \times C_{m,j}^{k+1} + S5_{m,j} C_{m,j+1}^{k+1} = S6_{m,j}
 \end{aligned} \tag{74}$$

Como condição inicial, $t = 0$, impõe-se concentração de soluto $C = C_o$ para os volumes da linha $i = 1$ correspondentes à entrada do tubo, Equação (75):

$$C_{1,j}^1 = C_o \quad \text{para} \quad t = 0 \tag{75}$$

Assim, o sistema linear dado pelas Equações (60) a (66), (68), (70), (72), (74) e (75) pode ser solucionado iterativamente pelo método das Sobre-relaxações Sucessivas (*Successive Over Relaxation* – S. O. R.). Ao se aplicar este método, adotou-se uma tolerância de 1×10^{-4} no erro relativo das sucessivas aproximações.

O conjunto dos cálculos numéricos foi implementado segundo o desenvolvimento de um programa computacional.

7.2. Características e limitações das simulações do programa computacional

O programa permite entrar com os seguintes dados do problema físico:

- ✓ A velocidade média de escoamento do solvente U ;
- ✓ O tipo de fluido, variando entre pseudoplástico, newtoniano e dilatante;
- ✓ O coeficiente de difusão binário D_{12} ;
- ✓ O comprimento do tubo L ;

- ✓ O raio interno do tubo R ;
- ✓ A concentração inicial do soluto C_o ;

O programa permite, ainda, anular a componente radial da difusão e visualizar sua importância no fenômeno de dispersão de Taylor. O número de pontos da malha nas direções radial e axial também deve ser introduzido como dado de entrada nesse programa.

Procurou-se utilizar valores de dados de entrada próximos aos obtidos, ou utilizados, experimentalmente neste trabalho. Contudo, os longos períodos de tempo de execução do programa, nas simulações numéricas, limitaram o valor de alguns desses dados de entrada. Por exemplo, o comprimento do tubo foi limitado a alguns centímetros, pois mantidas as demais condições, a utilização de comprimentos maiores de tubo resulta, tanto em aumentos substanciais em período de tempo de computação, como em erros numéricos devido à solução das equações diferenciais que envolvem valores muito elevados de número de Peclet.

Obtém-se o coeficiente de difusão binário – o D_{12} numérico – a partir da curva de saída simulada, após ajuste gaussiano, utilizando em seguida as Equações (16) e (20). A validação numérica foi efetuada com o coeficiente de difusão fornecido na entrada de dados. Os coeficientes de difusão obtidos pelo método numérico foram comparados com os respectivos valores fornecidos pelo método de Taylor e Aris quando se utilizou fluido newtoniano.

7.3. Resultados e discussão

As Figuras 22 e 23 comparam dois resultados de simulações, A e B, em que os dados de entrada do problema físico são os mesmos. Contudo, na simulação A, o componente de difusão radial foi anulado e o soluto se dispersou rapidamente. Por outro lado, a simulação B mostra o fenômeno de dispersão de Taylor: a difusão radial inibe a dispersão do soluto.

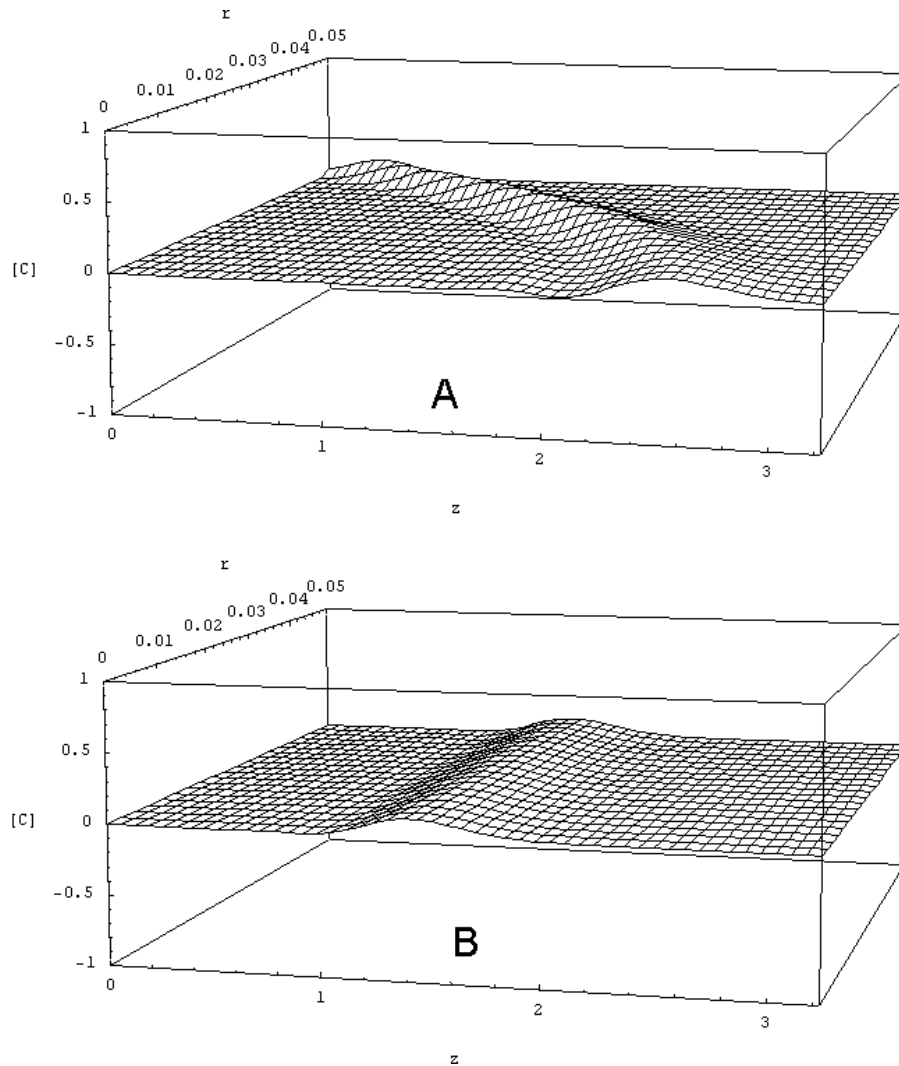


Figura 22 – Visualização do perfil de concentrações das simulações A e B no mesmo instante de tempo. Na simulação A o componente de difusão radial foi anulado e o soluto se dispersa rapidamente. A simulação B mostra o fenômeno de dispersão de Taylor: a difusão inibe a dispersão do soluto. Veja os picos cromatográficos obtidos no final do tubo na Figura 23.

Uma série de simulações foi efetuada variando-se o tipo de fluido por meio da Equação (76) (Bennett e Myers, 1978):

$$U_r = U_{MAX} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{(n+1)}{n}} \right] \quad (76)$$

sendo a velocidade linear média (U) dada pela Equação (77):

$$U = 2 \cdot U_{MAX} \left(\frac{1}{2} - \frac{n}{3n+1} \right) \quad (77)$$

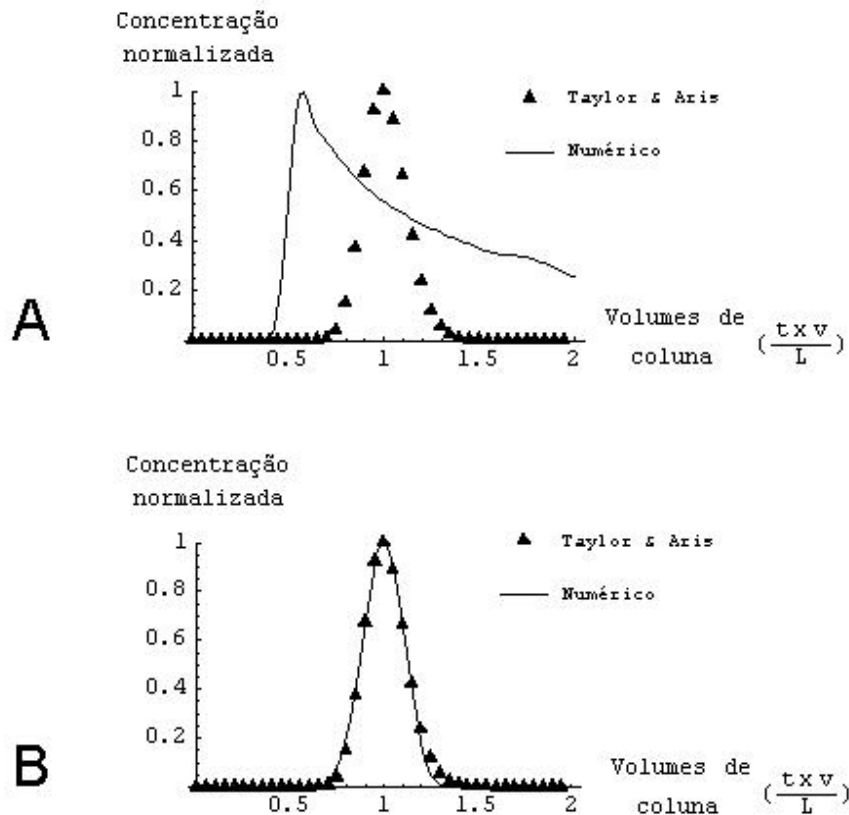


Figura 23 – Picos obtidos das simulações A e B da Figura 22. Dados de entrada para ambas simulações: Fluido newtoniano; $U = 0,100$ cm/s; $D_{12} = 1,50 \times 10^{-3}$ cm²/s; $L = 3,00$ cm; $R = 0,0500$ cm; $C_o = 1,00$; Pontos da malha: radial \times axial = 20×50 .

A Equação (76) descreve a relação entre a velocidade (U_r) e a posição radial (r) para o escoamento de um fluido em regime estacionário, no interior de um tubo circular de raio R . Existe uma variação da velocidade do fluido, desde o valor zero, na parede do tubo, até a velocidade linear máxima no centro do tubo, U_{MAX} . n é o índice de comportamento do fluido.

Assim, se $n = 1$ o fluido é newtoniano e há uma variação parabólica da velocidade em função do raio. Para fluidos pseudoplásticos ($n < 1$), um perfil relativamente achatado é obtido e, no limite $n \rightarrow 0$, ocorre um escoamento pistonado. Para fluidos dilatantes ($n > 1$), o perfil é mais pontiagudo e, no limite $n \rightarrow \infty$, a velocidade é uma função linear do raio. O perfil de velocidades é cônico.

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos de simulações numéricas da dispersão de um soluto em um tubo circular, onde os únicos dados de entrada que variaram entre as simulações foram o índice de comportamento de escoamento do fluido, n , e a velocidade do solvente, U .

Tabela 13 – Resultados de simulações onde se variaram o índice de comportamento do escoamento do fluido e a velocidade média do solvente.^a

| n^d | U (cm/s) | Tipo de fluido | D_{12} numérico ^e (10^{-3} cm ² /s) | Desvio entre o D_{12} numérico e o D_{12} de entrada (%) |
|-------|--------------------|----------------|---|--|
| 0,200 | 0,100 | pseudoplástico | 1,13 | -24,5 |
| 0,400 | 0,100 | pseudoplástico | 1,26 | -16,1 |
| 0,600 | 0,100 | pseudoplástico | 1,34 | -10,4 |
| 0,800 | 0,100 | pseudoplástico | 1,40 | -6,47 |
| 1,00 | 0,100 ^b | newtoniano | 1,45 | -3,59 |
| 1,20 | 0,100 | dilatante | 1,48 | -1,41 |
| 1,50 | 0,100 | dilatante | 1,52 | 1,01 |
| 2,00 | 0,100 | dilatante | 1,56 | 3,72 |
| 5,00 | 0,100 | dilatante | 1,64 | 9,46 |
| 10,0 | 0,100 | dilatante | 1,68 | 11,7 |
| 0,600 | 0,400 | pseudoplástico | 2,45 | 63,2 |
| 0,800 | 0,400 | pseudoplástico | 1,73 | 15,5 |
| 1,00 | 0,400 ^c | newtoniano | 1,50 | 0,05 |
| 2,00 | 0,400 | dilatante | 1,15 | -23,2 |
| 5,00 | 0,400 | dilatante | 0,984 | -34,4 |

^a Dados de entrada com valores fixos: $D_{12} = 1,50 \times 10^{-3}$ cm²/s, $L = 3,00$ cm, $R = 0,0500$ cm, $C_o = 1,00$, pontos da malha: radial \times axial = 15×50 ; ^b $U \cdot L/D = 162$; ^c $U \cdot L/D = 170$; ^d O perfil de velocidades para escoamento laminar do respectivo fluido é dado pela Equação (76); ^e Tendo obtido D através do ajuste do pico simulado à Equação (15), calcula-se D_{12} através das Equações (16) e (20), atendidas as restrições mencionadas na Seção 4.2.5.. O erro máximo do balanço de massa nessas simulações foi de 0,0077 %.

Nessas condições de entrada de dados, para o fluido newtoniano, a velocidade ótima que minimiza a altura equivalente a pratos teóricos, H , é $U_{otm} \cong 0,208$ cm/s (Equação (21)). Quando se faz o ajuste gaussiano do pico obtido na saída da simulação com $U = 0,100$ cm/s (abaixo de U_{otm}), o desvio do D_{12} da entrada de dados é negativo; para $U = 0,400$ cm/s (acima de U_{otm}), o desvio do D_{12} da entrada de dados é positivo. Este comportamento dos desvios, relativo a U_{otm} , é intrínseco ao fenômeno de dispersão de um soluto em um tubo circular e ocorre, tanto no modelo de Taylor e Aris, como no nosso modelo numérico.

No modelo de Taylor e Aris, a U_{otm} (Equação (21)) é o mínimo de função da Equação (13). Os desvios de D_{12} são positivos quando os coeficientes de dispersão D estão na seção descendente da curva da Equação (13) e são negativos quando estão na seção ascendente desta mesma curva.* Esses desvios, positivos ou negativos, tendem a zero quando o comprimento do tubo, L , tende ao infinito.

Observa-se no primeiro grupo de simulações da Tabela 13, onde $U < U_{otm}$ para o fluido newtoniano, que quanto mais pseudoplástico é o fluido, menor é o valor do coeficiente de difusão obtido por ajuste gaussiano do pico de saída. Por outro lado, para um fluido progressivamente dilatante, há um correspondente aumento dos valores dos coeficientes de difusão, obtidos por ajuste gaussiano. O efeito oposto ocorre no segundo grupo de simulações da Tabela 13, onde $U > U_{otm}$ para o fluido newtoniano: quanto mais pseudoplástico é o fluido, maior é o valor do coeficiente de difusão obtido por ajuste gaussiano; e quanto mais dilatante é o fluido, menor é o valor do coeficiente de difusão obtido por ajuste gaussiano.

Contudo, os desvios são mais acentuados para o caso de um fluido progressivamente pseudoplástico do que para um fluido progressivamente dilatante, pois no primeiro caso, o perfil de velocidades se altera de parabólico para plano, enquanto que, no segundo caso, o

* Veja a Figura 11 e último grupo de simulações da Tabela 14, simultaneamente.

perfil varia de parabólico para cônico. Também, quando $n \gg 1$ ou $n \ll 1$, um aumento da velocidade média do fluido, U , aumenta os valores absolutos dos desvios de D_{12} .

A Figura 24 apresenta picos selecionados da Tabela 13 cujas representações gráficas foram sobrepostas conforme a velocidade do fluido, U . Observa-se que, independentemente de U em relação a U_{otm} , o pico do fluido dilatante é mais aberto (mais disperso) que o pico do fluido newtoniano e o pico do fluido pseudoplástico é mais fechado (menos disperso) que o pico do fluido newtoniano.

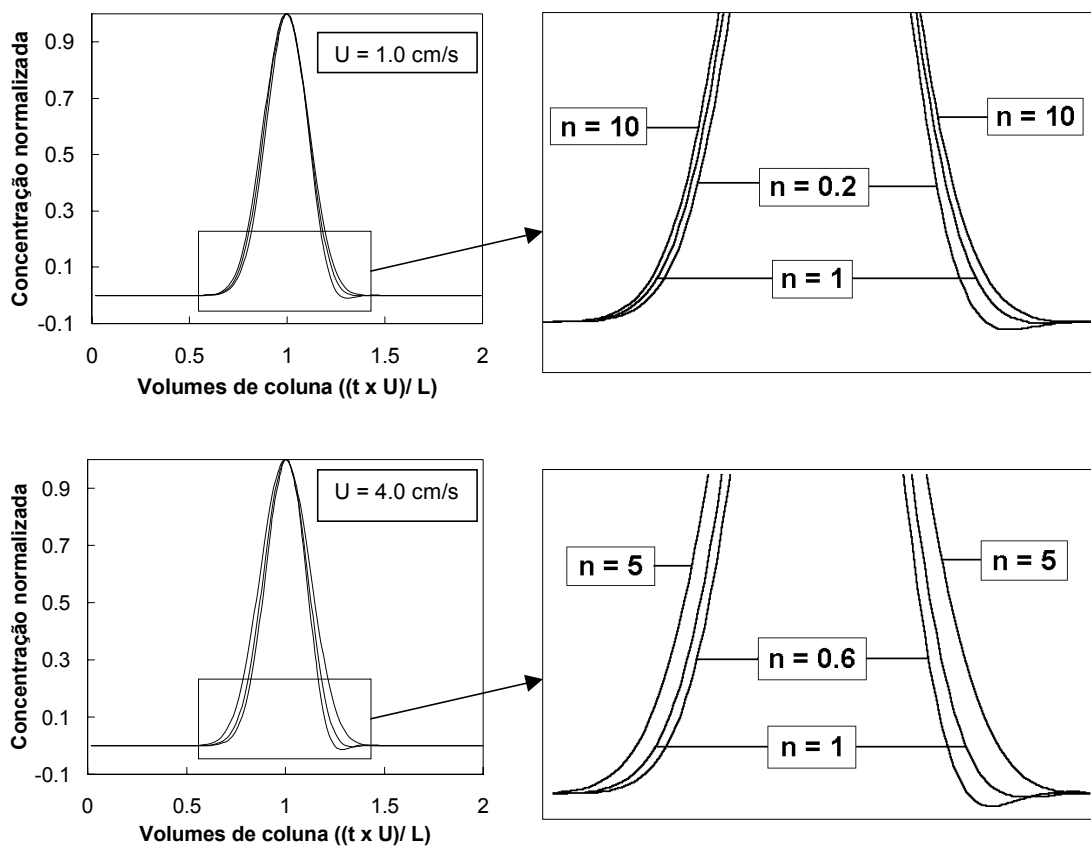


Figura 24 – Picos sobrepostos conforme U , obtidos de simulações da Tabela 13. As ampliações das bases dos picos mostram a abertura (dispersão) em relação a n .

Doravante, os resultados de simulações apresentados e discutidos nesta Seção se referem a fluido newtoniano. A Tabela 14 exhibe os resultados agrupados conforme um determinado dado de entrada do problema físico é alterado de uma simulação para outra.

Nos resultados obtidos pelo método de Taylor-Aris, um valor de D_{12} inferior ao D_{12} de entrada de dados ocorre quando a velocidade do solvente está abaixo da velocidade ótima que minimiza H na Equação (21). Neste caso, o desvio é negativo. Por outro lado, um valor de D_{12} superior ao D_{12} de entrada ocorre quando a velocidade do solvente está acima da velocidade ótima que minimiza H na Equação (21). Neste caso, o desvio é positivo. Quando a velocidade do solvente está muito próxima de sua velocidade ótima, o valor de H pode produzir uma raiz quadrada de número negativo na Equação (20). Neste caso, D_{12} não pode ser calculado.

A alteração da concentração do soluto nas duas simulações, apresentadas no primeiro grupo de simulações na Tabela 14, não alterou os resultados dos D_{12} para ambos os métodos. Este resultado já era esperado. Contudo, a visualização gráfica dos perfis de concentração no mesmo instante de tempo e posição no tubo mostra que suas amplitudes diferem (Figura 25). Como a concentração inicial do soluto é maior na simulação D do que na simulação C, a amplitude e a altura do perfil de concentração na dispersão é maior no segundo caso do que no primeiro.

A velocidade linear média do solvente, U , variou entre 0,0600 e 0,500 cm/s no segundo grupo de simulações da Tabela 14. Nessa faixa de velocidade foi verificada a velocidade ótima que minimiza a altura equivalente a pratos teóricos, $U_{otm} \cong 0,208$ cm/s pela Equação (21), que resulta em raiz quadrada de número negativo na Equação (20). Assim, D_{12} não pode ser calculado para a velocidade 0,200 cm/s pelo método de Taylor e Aris.

Tabela 14 – Resultados de simulações variando C_o , U , L , R , e D_{12} . Os valores de D_{12} obtidos numericamente são comparados com os obtidos pelo método de Taylor e Aris.

| Dados de entrada ^a Valores alterados entre as simulações. | $\frac{UL}{D}$ | Método numérico. D_{12} comparado com o dado de entrada | | Método de Taylor e Aris. D_{12} comparado com o dado de entrada | | |
|--|----------------|---|---------------|---|----------------|-----------------------|
| | | D_{12} ^b (10^{-3} cm ² /s) | Desvio (%) | D_{12} (10^{-3} cm ² /s) | Desvio (%) | A_{10} ^d |
| <u>C_o</u> | | | | | | |
| 1,00 | 162 | 1,45 | -3,59 | 1,48 | -1,21 | 1,20 |
| 2,00 | 162 | 1,45 | -3,60 | 1,48 | -1,21 | 1,20 |
| <u>U (cm/s)</u> | | | | | | |
| 0,500 | 147 | 1,51 | 0,80 | 1,52 | 1,20 | 1,22 |
| 0,400 | 170 | 1,50 | 0,05 | 1,52 | 1,28 | 1,20 |
| 0,300 | 195 | 1,47 | -1,95 | 1,53 | 1,87 | 1,19 |
| 0,200 | 208 | 1,66 | 10,8 | - ^c | - ^c | 1,18 |
| 0,150 | 197 | 1,50 | 0,08 | 1,47 | -2,03 | 1,18 |
| 0,100 | 162 | 1,45 | -3,59 | 1,48 | -1,21 | 1,20 |
| 0,0800 | 139 | 1,43 | -4,82 | 1,48 | -1,19 | 1,22 |
| 0,0600 | 111 | 1,41 | -6,05 | 1,48 | -1,30 | 1,25 |
| <u>L (cm)</u> | | | | | | |
| 1,00 | 54,1 | 1,27 | -15,5 | 1,45 | -3,54 | 1,38 |
| 2,00 | 108 | 1,37 | -8,56 | 1,47 | -1,81 | 1,26 |
| 3,00 | 162 | 1,45 | -3,59 | 1,48 | -1,21 | 1,20 |
| 4,00 | 217 | 1,53 | 1,93 | 1,49 | -0,92 | 1,17 |
| 5,00 | 271 | 1,63 | 8,40 | 1,49 | -0,73 | 1,16 |
| 6,00 | 325 | 1,74 | 15,7 | 1,49 | -0,61 | 1,14 |
| <u>R (cm)</u> | | | | | | |
| 0,0200 | 193 | 1,50 | -0,28 | 1,49 | -0,69 | 1,19 |
| 0,0300 | 185 | 1,48 | -1,05 | 1,49 | -0,79 | 1,19 |
| 0,0400 | 174 | 1,47 | -2,08 | 1,49 | -0,95 | 1,20 |
| 0,0500 | 162 | 1,45 | -3,59 | 1,48 | -1,21 | 1,20 |
| 0,0600 | 150 | 1,41 | -5,89 | 1,48 | -1,65 | 1,21 |
| 0,0700 | 138 | 1,35 | -10,0 | 1,46 | -2,42 | 1,22 |
| <u>D_{12} (10^{-3} cm²/s)</u> | | | | | | |
| 2,00 | 133 | 1,90 | -5,13 | 1,98 | -1,20 | 1,23 |
| 1,50 | 162 | 1,45 | -3,59 | 1,48 | -1,21 | 1,20 |
| 1,00 | 197 | 1,00 | 0,08 | 0,980 | -2,03 | 1,18 |
| 0,700 | 208 | 0,624 | -10,8 | - ^c | - ^c | 1,18 |
| 0,500 | 195 | 0,490 | -1,95 | 0,509 | 1,87 | 1,19 |
| 0,200 | 107 | 0,203 | 1,26 | 0,203 | 1,34 | 1,26 |

^a Dados de entrada com valores fixos: Fluido newtoniano ($n = 1$), $D_{12} = 1,50 \times 10^{-3}$ cm²/s, $U = 0,100$ cm/s, $R = 0,0500$ cm, $L = 3,00$ cm, $C_o = 1,00$, Pontos da malha radial \times axial = 15×50 ; ^b O erro máximo do balanço de massa nessas simulações foi de 0,102 %; ^c Este dado de entrada minimiza a altura equivalente a pratos teóricos H na Equação (22) e resulta em raiz quadrada de número negativo na Equação (20). ^d Assimetria do pico a 10 % de altura.

O método numérico apresentou valores reais de D_{12} para esta mesma velocidade, mas ocorreu um expressivo desvio quando comparado com o valor de D_{12} da entrada de dados. Também, nas velocidades próximas a U_{otm} , ocorreu oscilação de valores de D_{12} : o desvio foi negativo à velocidade de 0,300 cm/s, acima da U_{otm} , tornando-se positivo à velocidade de 0,150 cm/s, abaixo da U_{otm} .

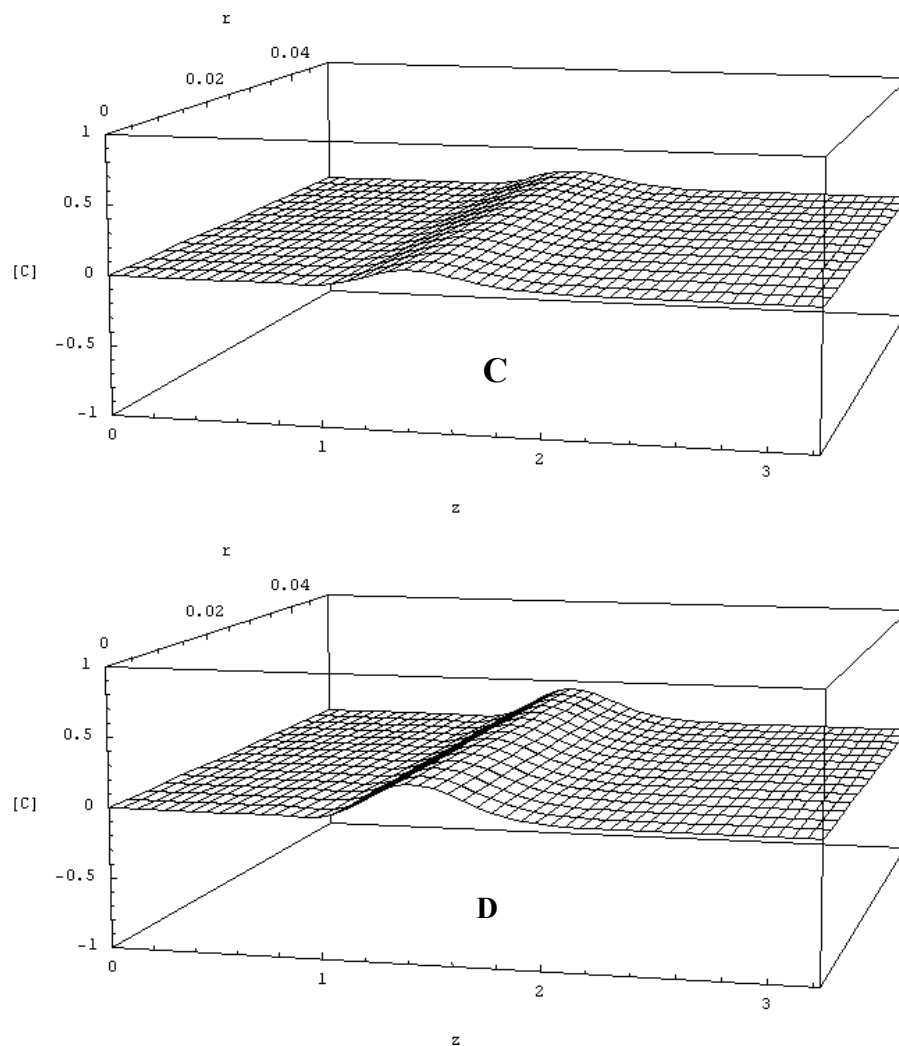


Figura 25 – Visualização dos perfis de concentração das simulações C e D no mesmo instante de tempo. As concentrações do soluto na entrada de dados foram 1,00 e 2,00 nas simulações C e D, respectivamente. Os demais dados de entrada destas simulações estão na Tabela 14.

No terceiro grupo de simulações da Tabela 14, variou-se o comprimento do tubo L entre 1,00 e 6,00 cm. O resultado do método de Taylor e Aris coerentemente indica uma diminuição do desvio com o aumento de L . Como mencionado anteriormente, o sinal negativo desses desvios de D_{12} indica que $U < U_{otm}$ ($U_{otm} \cong 0,208$ cm/s pela Equação (21)).

O modelo numérico, por sua vez, tem um comportamento semelhante ao analítico até $L = 3,00$. Após este valor, os picos têm um desvio progressivamente maior e positivo. Estes desvios são, provavelmente, causados pelo simultâneo aumento do número de Peclet com o aumento de L e pela distensão da malha de cálculo, que tendem a aumentar os erros associados ao método numérico.

No quarto grupo de simulações da Tabela 14, o aumento do raio do tubo, de 0,0200 a 0,0700 cm, resultou em um progressivo desvio de D_{12} quando se utilizou o método de Taylor e Aris. O motivo é que a dispersão do soluto se torna menos gaussiana com o incremento do raio, conforme indica a respectiva diminuição do critério UL/D (Equação (17)) na Tabela 14.

O modelo numérico tem comportamento semelhante, mas os desvios são progressivamente maiores que o do modelo analítico. Provavelmente, este maior desvio do modelo numérico seja devido à velocidade do solvente tender à velocidade ótima que minimiza H , que ocorre quando o raio do tubo R tende a 0,100 cm. Esta conclusão tem como base o comportamento em dois outros grupos de resultados de simulações numéricas da Tabela 14, U e D_{12} , que apresentaram desvios significativos na proximidade da velocidade ótima do solvente. Resultados do método de Taylor e Aris, mas não apresentados na Tabela 14, mostram que para $R = 0,0900$ já não é possível calcular os D_{12} . Com $R = 0,130$ cm o desvio do D_{12} é de + 9,12 %.

No quinto e último grupo de simulações, listado na Tabela 14, se variou os coeficientes de difusão binários, D_{12} , entre 0,200 e $2,00 \times 10^{-3}$ cm²/s. Nesta faixa de difusividades, foi verificada aquela que resulta em $U_{otm} = 0,100$ cm/s (i.e., $D_{12} \cong 0,722 \times 10^{-3}$

cm²/s). Os resultados são similares ao grupo de simulações em que se variou U , descrito nesta mesma Seção: D_{12} não pôde ser calculado para $D_{12} = 0,700 \times 10^{-3}$ cm²/s de entrada pelo método de Taylor e Aris. Para $D_{12} = 1,00 \times 10^{-3}$ cm²/s e valores superiores, os desvios são negativos (i.e., para estes valores $U_{otm} > 0,100$ cm/s). Abaixo de $D_{12} = 0,500 \times 10^{-3}$ cm²/s inclusive, os desvios são positivos (i.e., para estes valores $U_{otm} < 0,100$ cm/s).

Neste grupo de simulações, em que se variou o D_{12} de entrada, o modelo numérico apresentou resultados similares ao grupo de simulações em que se variou U : o D_{12} obtido para $D_{12} = 0,700 \times 10^{-3}$ cm²/s de entrada é um valor real, mas apresenta um significativo desvio de - 10,8 %. Também, obtiveram-se resultados oscilatórios para os valores de entrada próximos de $D_{12} = 0,700 \times 10^{-3}$ cm²/s: o desvio foi negativo com $D_{12} = 0,500 \times 10^{-3}$ cm²/s, tornando-se positivo com $D_{12} = 1,00 \times 10^{-3}$ cm²/s.

No método numérico empregado é intrínseco o aparecimento de instabilidades de origem numérica, notadamente quando o problema é predominantemente convectivo e as malhas utilizadas são pouco refinadas. Nesta abordagem numérica da dispersão de um soluto num tubo circular, as visualizações gráficas, como a da Figura 26, mostram que tais instabilidades ocorrem no início da simulação da dispersão, mas logo se dissipam com o prosseguimento da dispersão e só afetam sensivelmente o pico na saída se a malha for muito grosseira.

A Tabela 15 apresenta resultados de simulações onde se faz variar o número de pontos da malha de cálculo e as dimensões do tubo. Os resultados obtidos pelo método de Taylor e Aris também são apresentados nessa mesma tabela, de modo a se poder avaliar o desempenho do modelo numérico.

No primeiro grupo de simulações da Tabela 15, variou-se o número de pontos da malha na direção axial, mantendo-se inalterado o número de pontos na direção radial, assim como as dimensões do tubo, L e R . Neste caso, a malha, inicialmente grosseira, apresenta um grande desvio positivo do D_{12} de entrada de dados. Os desvios positivos diminuem e,

posteriormente, se tornam negativos, aumentando, negativamente, de forma inesperada, talvez pelo excessivo refinamento da malha na direção axial. O desvio de D_{12} no método analítico é comparativamente pequeno, comparado aos resultados das diferentes malhas utilizadas no modelo numérico.

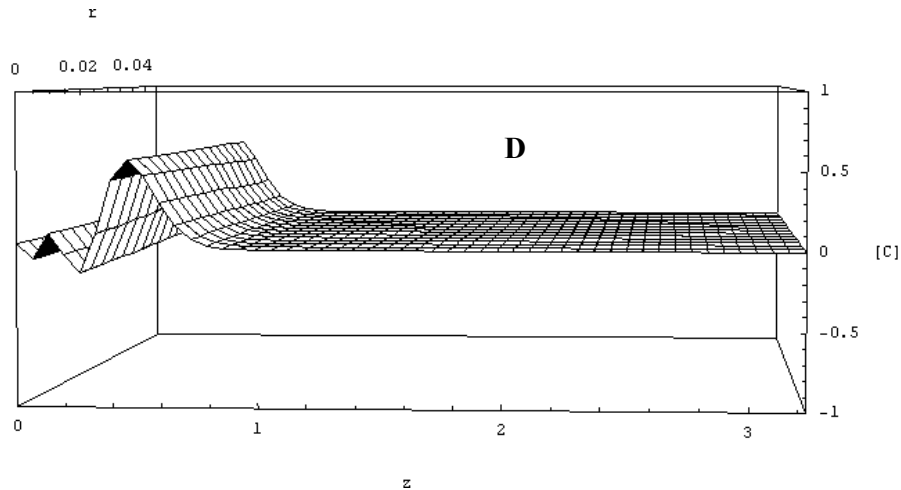


Figura 26 – Visualização do perfil de concentração e da instabilidade numérica da simulação D no início da dispersão. A instabilidade numérica se dissipa com o prosseguimento da dispersão. Veja a visualização desta simulação D para um tempo posterior na Figura 25.

No segundo grupo de simulações da Tabela 15, variou-se o número de pontos da malha na direção radial, mantendo inalterado o número de pontos na direção axial, assim como as dimensões do tubo, L e R . Para essas simulações, os desvios negativos do D_{12} de entrada diminuem com o refinamento da malha na direção radial. Novamente, o método de Taylor e Aris apresenta um desvio menor que os resultados obtidos com essas malhas.

O terceiro grupo de simulações da Tabela 15 apresenta um aumento do número de pontos da malha na direção radial proporcional ao aumento do raio interno do tubo R . O

Tabela 15 – Resultados de simulações variando-se o número de pontos da malha e dimensões do tubo. Os valores de D_{12} obtidos numericamente são comparados com os obtidos pelo método de Taylor e Aris.

| Número de pontos da malha ^a | | Dimensão do tubo | | $\frac{UL}{D}$ | Método numérico. D_{12} comparado com o dado de entrada | | Método de Taylor e Aris. D_{12} comparado com o dado de entrada | | |
|--|-------|------------------|-------------|----------------|--|---------------|--|---------------|------------|
| Radial | Axial | R (cm) | L (cm) | | D_{12}^b (10^{-3} cm ² /s) | Desvio (%) | D_{12} (10^{-3} cm ² /s) | Desvio (%) | A_{10}^c |
| 20 | 30 | 0,0500 | 3,00 | 162 | 1,84 | 22,4 | 1,48 | -1,21 | 1,20 |
| 20 | 40 | 0,0500 | 3,00 | 162 | 1,55 | 3,54 | 1,48 | -1,21 | 1,20 |
| 20 | 50 | 0,0500 | 3,00 | 162 | 1,45 | -3,12 | 1,48 | -1,21 | 1,20 |
| 20 | 60 | 0,0500 | 3,00 | 162 | 1,41 | -5,88 | 1,48 | -1,21 | 1,20 |
| 20 | 120 | 0,0500 | 3,00 | 162 | 1,37 | -8,95 | 1,48 | -1,21 | 1,20 |
| 10 | 50 | 0,0500 | 3,00 | 162 | 1,42 | -5,00 | 1,48 | -1,21 | 1,20 |
| 15 | 50 | 0,0500 | 3,00 | 162 | 1,45 | -3,59 | 1,48 | -1,21 | 1,20 |
| 20 | 50 | 0,0500 | 3,00 | 162 | 1,45 | -3,12 | 1,48 | -1,21 | 1,20 |
| 30 | 50 | 0,0500 | 3,00 | 162 | 1,46 | -2,77 | 1,48 | -1,21 | 1,20 |
| 10 | 50 | 0,0200 | 3,00 | 193 | 1,48 | -1,30 | 1,49 | -0,69 | 1,19 |
| 15 | 50 | 0,0300 | 3,00 | 185 | 1,48 | -1,05 | 1,49 | -0,79 | 1,19 |
| 20 | 50 | 0,0400 | 3,00 | 174 | 1,47 | -1,68 | 1,49 | -0,95 | 1,20 |
| 30 | 50 | 0,0600 | 3,00 | 150 | 1,43 | -4,84 | 1,48 | -1,65 | 1,21 |
| 10 | 40 | 0,0500 | 2,00 | 108 | 1,40 | -6,92 | 1,47 | -1,81 | 1,26 |
| 10 | 60 | 0,0500 | 3,00 | 162 | 1,38 | -7,78 | 1,48 | -1,21 | 1,20 |
| 10 | 80 | 0,0500 | 4,00 | 217 | 1,38 | -8,02 | 1,49 | -0,92 | 1,17 |
| 10 | 100 | 0,0500 | 5,00 | 271 | 1,38 | -8,11 | 1,49 | -0,73 | 1,16 |

^a Dados de entrada com valores fixos: Fluido newtoniano ($n = 1$), $D_{12} = 1,50 \times 10^{-3}$ cm²/s, $U = 0,100$ cm/s, $R = 0,0500$ cm, $L = 3,00$ cm, $C_o = 1,00$; ^b O erro máximo do balanço de massa nessas simulações foi de 0,0252 %; ^c Assimetria do pico a 10 % de altura.

número de pontos da malha na direção axial e o comprimento L do tubo são mantidos constantes. Ambos os métodos, o de Taylor e Aris e o numérico, apresentam pequena diferença dos desvios entre si, para o mesmo R . Observa-se um pequeno e gradual aumento dos desvios do D_{12} de entrada com R para ambos os métodos. O motivo é que a dispersão do soluto se torna menos gaussiana com o incremento de R , conforme indica a respectiva diminuição do critério UL/D (Equação (17)) na Tabela 15. Quando R atinge 0,0600 cm há um desvio sensivelmente maior do D_{12} de entrada, provavelmente devido à aproximação da

velocidade ótima que minimiza H , que ocorre quando o raio do tubo R tende a 0,100 cm. Este comportamento dos desvios foi observado e discutido no grupo de simulações em que se variou R na Tabela 14. Nota-se, por esses dois grupos de simulações envolvendo a variação de R , nas Tabelas 14 e 15, que quanto mais refinada é a malha na direção radial menor é o desvio do D_{12} de entrada.

O último grupo de simulações da Tabela 15 apresenta um aumento do número de pontos da malha na direção axial proporcional ao comprimento do tubo L . O número de pontos da malha na direção radial e o raio R do tubo são mantidos constantes. Os desvios são maiores no modelo numérico do que no analítico, sendo que no primeiro, os desvios aumentam gradualmente com L , enquanto que no último, eles diminuem gradualmente com L . Esse leve aumento dos desvios no modelo numérico é provavelmente causado pelo progressivo aumento do critério UL/D com L que tende a dificultar as aproximações numéricas, não obstante, o correspondente aumento do número de pontos da malha. Comparando estes resultados com aqueles do grupo de simulações da Tabela 14, em que se variou L , mantendo fixo o número de pontos da malha, e também com o primeiro grupo de simulações da Tabela 15, nota-se que uma malha grosseira na direção axial resulta em acentuados desvios positivos do D_{12} de entrada e uma malha muito refinada, proporciona acentuados desvios negativos do D_{12} de entrada.

8. Conclusões

8.1. Conclusões sobre a medição experimental dos coeficientes de difusão binários

Obtiveram-se coeficientes de difusão binários de componentes representativos de óleo essencial de frutos cítricos (d-limoneno, α -pineno, β -pineno, linalol e citral) à diluição infinita em dióxido de carbono supercrítico, utilizando o método cromatográfico. As medições foram efetuadas em três temperaturas (40, 50 e 60 °C) e em cinco pressões (120, 140, 160, 180 e 200 atm). As seguintes conclusões emergiram desta investigação:

- ✓ O erro médio das medidas de D_{12} dos cinco componentes foi de 2,2 % (limite de confiança de 95 %).
- ✓ De modo geral os valores dos coeficientes de difusão desses componentes diminuem com o aumento da massa molecular na mesma condição experimental, com pequenas irregularidades.
- ✓ A forma e a estrutura molecular desses componentes influenciam suas difusividades.
- ✓ Há uma alta dependência dos coeficientes de difusão com a densidade do solvente resultando numa alta dependência desses coeficientes com a temperatura e a pressão.
- ✓ Os coeficientes de difusão apresentam um leve desvio hidrodinâmico quando apresentados em coordenadas de Stokes-Einstein.
- ✓ Entre os modelos de previsão de coeficientes de difusão binários, avaliados com os dados experimentais dos cinco componentes, os que possuem parâmetros ajustados proporcionaram menores desvios médios absolutos que os que não possuem parâmetros ajustados.
- ✓ Entre as equações que não têm parâmetros ajustados, a equação de He-Yu-Su foi a que, de modo geral, apresentou as melhores previsões de coeficientes de difusão.

- ✓ Algumas equações hidrodinâmicas avaliadas são muito satisfatórias para os sistemas estudados neste trabalho.
- ✓ O método cromatográfico proporciona a obtenção de coeficientes de difusão binários, a diluição infinita, com rapidez e comodidade. Os ensaios prévios com o benzeno e a análise estatística dos erros demonstraram que os dados obtidos são de boa qualidade.

8.2. Conclusões da abordagem numérica da dispersão num tubo circular

Desenvolveu-se uma solução numérica da equação de difusão-convecção, utilizando volumes finitos, para simular o fenômeno de dispersão de um soluto dentro de um tubo circular retilíneo onde um solvente escoava em regime estacionário e laminar plenamente desenvolvido. O programa-simulador permite entrar com a velocidade média de escoamento (U), com o tipo de fluido (pseudoplástico, newtoniano e dilatante), com o comprimento do tubo (L), o raio interno do tubo (R), a concentração inicial de soluto (C_o), o coeficiente de difusão binário (D_{12}) e o número de pontos da malha nas direções radial e axial. Permite também anular a componente radial da difusão e visualizar seu efeito na dispersão do soluto. As conclusões obtidas neste estudo, para os dados de entrada e malhas utilizados, são as seguintes:

- ✓ A ausência da difusão radial nas simulações promove a rápida dispersão do soluto, em contraste com o notável efeito de inibição da dispersão pela presença da difusão radial;
- ✓ Para o mesmo coeficiente de difusão binário: (1) a dispersão de um soluto é maior para um fluido dilatante, com perfil de velocidades tipo cônico, do que para um fluido newtoniano; (2) a dispersão de um soluto é menor para um fluido pseudoplástico, com perfil de velocidades tipo pistão, do que para um fluido newtoniano;

- ✓ A utilização da técnica de abertura de pico cromatográfico deve levar em conta o comportamento reológico do solvente de extração sob pena de produzirem-se erros muito grandes (de até 63,2% nos casos estudados) na determinação do coeficiente de difusão binário D_{12} .
- ✓ Nas proximidades da velocidade ótima U_{otm} , que reduz a altura equivalente a pratos teóricos, H , na Equação (20), o método numérico apresenta grandes desvios e oscilação dos D_{12} calculados quando comparados àqueles da entrada de dados;
- ✓ Quando U está acima de U_{otm} , os desvios positivos do D_{12} para o método numérico são menores que os respectivos desvios do D_{12} para o método de Taylor e Aris;
- ✓ Quando U está abaixo de U_{otm} , os desvios negativos do D_{12} para o método numérico são geralmente maiores em valor absoluto que os respectivos desvios do D_{12} para o método de Taylor e Aris;
- ✓ Os baixos desvios de D_{12} para muitas das condições de entrada de dados validam numericamente a possibilidade teórica de se medir experimentalmente D_{12} em colunas cromatográficas de poucos centímetros de comprimento pelo método de Taylor e Aris;

8.2. Sugestões para trabalhos futuros

Quanto à medição experimental dos coeficientes de difusão binários:

- ✓ Realizar medições experimentais de D_{12} dos mesmos componentes utilizados neste trabalho, mas em condições experimentais de temperatura e pressão ainda não publicados na literatura, particularmente na região de densidades altas onde a solubilidade desses componentes é maior e seriam de interesse em operações de extração de matrizes naturais;

- ✓ Realizar medições experimentais de D_{12} de outros componentes de óleos essenciais da casca de frutos cítricos;
- ✓ Desenvolver ou modificar equações tipo Lennard-Jones para previsão e correlação de coeficientes de difusão binários em condições supercríticas, avaliá-las com os dados experimentais deste trabalho e comparar o desempenho delas com equações já existentes na literatura.

Quanto à abordagem numérica da dispersão num tubo circular:

- ✓ Modificar o modelo numérico desenvolvido neste trabalho para estudar os efeitos na dispersão de um soluto em um tubo enrolado em forma de bobina, como ocorre na prática com método de abertura de pico cromatográfico. O enrolamento da coluna resulta no alongamento do perfil de velocidades e no aparecimento de um fluxo secundário. Os resultados seriam comparados com os obtidos com tubos retos.
- ✓ Estudar os limites do fenômeno de dispersão de Taylor por verificar e visualizar, por simulações, o que ocorre quando a difusão progressivamente tende a zero.
- ✓ Estudar o fenômeno de dispersão em outros fluidos não-newtonianos (fluidos Casson, Binghamiano-plástico e dependentes do tempo). O fenômeno de dispersão em fluidos não-newtonianos é de interesse em engenharia biomédica e em processamento de polímeros e de produtos bioquímicos.

Referências bibliográficas

Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos. Disponível em:
<<http://www.abecitrus.com.br/>>. Acesso em: 01 fevereiro 2002.

Alizadeh, A.; Nieto de Castro, C. A.; Wakeham, W. A. The theory of Taylor dispersion technique for liquid diffusivity measurements. *Int. J. Thermophys.* **1980**, *1*, 243.

Ananthkrishnan, V.; Gill, W. N.; Barduhn, A. J. Laminar dispersion in capillaries: Part I. Mathematical analysis. *AIChE J.* **1965**, *11*, 1063.

Aris, R. On the dispersion of a solute flowing through a tube. *Proc. R. Soc. London* **1956**, *235*, 67.

Baker, E. S.; Brown, D. R.; Lamb, D. M.; Jonas, J. Self-diffusion in compressed supercritical toluene - d₈. *J. Chem. Eng. Data* **1985**, *30*, 141.

Bennett, C. O.; Myers, J. E. *Fenômenos de Transporte de Quantidade de Movimento, Calor e Massa*, McGraw-Hill: São Paulo, 1978.

Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons: New York, 1960.

Blanco Tirado, C.; Stashenko, E. E.; Combariza, M. Y.; Martinez, J. R. Comparative study of colombian citrus oils by high-resolution gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A.* **1995**, *697*, 501.

Bollen, A. M. Collected tales on mass transfer in liquids. Doctoral thesis. University of Groningen, Groningen, Netherlands, 1999.

Boublik, T.; Fried, V.; Hala, E. *The Vapour Pressures of Pure Substances*. Elsevier: New York, 1973.

Brennecke, J. F.; Eckert, C. A. Phase equilibria for supercritical fluid process design. *AIChE J.* **1989**, *35*, 1409.

- Bueno, J. L.; Suárez, J. J.; Dizy, J.; Medina, I. Infinite dilution diffusion coefficients: benzene derivatives as solutes in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 344.
- Bueno, J. L.; Suarez, J. J.; Medina I. Experimental binary diffusion coefficients of benzene and derivatives in supercritical carbon dioxide and their comparison with the values from the classic correlations. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 4309.
- Cathpole, O. J.; King, M. B. Measurement and correlation of binary diffusion coefficients in near critical fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 1828.
- Chapman, S.; Cowling, T. G. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. Cambridge University Press: Cambridge, 1970.
- Chen S. H.; Davis H. T.; Evans D. F. Tracer diffusion in polyatomic liquids. III. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 2540.
- Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press: London, 1975.
- Cussler, E. L. *Difusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press: Cambridge, 1984.
- Dash, R. K.; Jayaraman, G.; Mehta, K. N. Shear augmented dispersion of a solute in a Casson fluid flowing in a conduit. *Annals of Biomedical Engineering* **2000**, *28*, 373.
- Debenedetti, P. G.; Reid, R. C. Diffusion and mass transfer in supercritical fluids. *AIChE J.* **1986**, *32*, 2034.
- DIPPR (1998). *DIPPR Tables of Physical and Thermodynamics Properties of Pure Compounds*, AIChE: New York.
- Dobbs J. M.; Johnston, K. P. Selectivities in pure and mixed supercritical fluid solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 1476.
- Dymond, J. H. Corrected Enskog theory and the transport coefficient of liquids. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 969.
- Dymond, J. H. Self-diffusion coefficients in dense fluids; the corrected Enskog theory. *J. Chem Soc. Faraday Trans. 2* **1972**, *68*, 1789.

Eckert, C. A.; Knutson, B. L. Molecular charisma in supercritical fluids. 6th FPECPD 1992, Cortina, Itália, 1992.

Erkey, C.; Gadalla, H.; Akgerman, A. Application of rough hard sphere theory to diffusion in supercritical fluids. *J. Supercrit. Fluids* **1990**, *3*, 180.

Farelo, F.; Santos, F.; Serrano, L. Isobaric vapor liquid equilibrium in binary mixtures of alpha-pinene, limonene, 1,8-cineole. *Can. J. Chem. Eng.* **1991**, *69*, 794.

Fenghour, A.; Wakeham, W. A.; Vesovic, V. The viscosity of carbon dioxide. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 31.

Fuller, E. N.; Schetler, P. D.; Giddings, J. C. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Ind. Eng. Chem.* **1966**, *58*, 18.

Funazukuri, T.; Ishiwata, Y.; Wakao, N. Predictive correlation for binary diffusion coefficients in dense carbon dioxide. *AIChE J.* **1992**, *38*, 1761.

Giddings, J. C.; Seager, S. L. Rapid determination of gaseous diffusion coefficients by means of a gas chromatography apparatus. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 1579.

Giddings, J. C.; Seager, S. L. Method for rapid determination of diffusion coefficients. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1962**, *1*, 277.

He, C.; Yu, Y.; Su, W. Tracer diffusion coefficients of solutes in supercritical solvents. *Fluid Phase Equilibria* **1998**, *142*, 281.

Iomtev, M. B.; e Tsekhanskaya, Yu. V. *Russ. J Phys. Chem.* **1964**, *38*, 485.

Johnston, K. P., Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: “Supercritical Fluids”, 3rd ed., John Wiley and Sons, New York, 1983. suplemento.

Johnston, K. P. New directions in supercritical fluid science and technology. In: Johnston, K. P., Penniger, J. M. L, (Eds) *Supercritical Fluid Science and Technology; ACS Symposium Series, Vol. 406*; American Chemical Society: Washington, DC, 1989; cap.1.

Jonas, J. Nuclear magnetic resonance measurements at high pressure. *Rev. Sci. Inst.* **1972**, *43*, 643.

Jones, W. M. Viscous drag and secondary flow in granular beds. *Brit. J. Appl. Phys. Ser. 2* **1968**, *1*, 1559.

Ke, J.; Mao, C.; Zhong, M.; Han, B.; Yan, H. Solubilities of salicylic acid in supercritical carbon dioxide with ethanol co solvent. *J. Supercrit Fluids* **1996**, *9*, 82.

Knaff, G.; Schlünder, E. U. Diffusion coefficients of naphthalene and caffeine in supercritical carbon dioxide. *Chem. Eng. Prog.* **1987**, *21*, 101.

Levenspiel, O.; Smith, W. K. Notes of the diffusion type model for longitudinal mixing of fluids in flow. *Chem. Engng. Sci.* **1957**, *6*, 227.

Liong, K. K.; Wells, P. A., Foster, N. R. Diffusion in supercritical fluids. *J. Supercrit. Fluids* **1991**, *4*, 91.

Liu, H.; Silva, C. M.; Macedo, E. A. New equations for tracer diffusion coefficients of solutes in supercritical and liquid solvents based on the Lennard-Jones fluid model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 246.

Liu, H.; Silva, C. M.; Macedo, E. A. Unified approach to the self-diffusion coefficients of dense fluids over wide ranges of temperature and pressure - hard-sphere, square-well, Lennard-Jones and real substances. *Chem. Eng. Sci.* **1998**, *53*, 2403.

Luis M. A.; Ratcliff G. A. Diffusion in binary liquid mixtures at infinite dilution. *Can. J. Chem. Eng.* **1968**, *46*, 385.

Mathews, J. F. The critical constants of inorganic substances, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 71.

McHugh, M. A.; Krukonis, V. J. *Supercritical Fluid Extraction*, 2nd Ed, Butterworth-Heinemann: Boston, MA, 1994.

Moulijn, J. A.; Spijker, R.; Kolk, J. F. M. Axial dispersion of gases flowing through coiled columns. *J. Chromatogr.* **1977**, *142*, 155.

Nauman, E. B.; Buffham, B. A. *Mixing in Continuous Flow Systems*. John Wiley & Sons: U.S.A, 1983, cap. 3.

NIST (2000). *NIST Standard Reference Database 69* - February 2000 (Release: NIST Chemistry WebBook) Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 12 janeiro 2001.

Nokay, R. Estimate petrochemical properties. *Chem. Eng.* **1959**, *66*, 147.

Nunge, R. J.; Gill, W. N. *Flow Through Porous Media*. American Chemical Society: Washington, D.C., 1970.

Nunge, R. J.; Lin, T. S.; Gill, W. N. Laminar dispersion in curved tubes and channels. *J. Fluid. Mech.* **1972**, *51*, 363.

Owusu-Yaw, J.; Matthews, R. F.; West, P. F. Alcohol deterpenation of orange oil. *J. Food Sci.* **1986**, *51*, 1180.

Paulaitis, M. E.; Krukonis, V. J.; Kurnik, R. T.; Reid, R. C. Supercritical fluid extraction. *Reviews in Chem. Eng.* **1983**, *1*, 179.

Perrut, M. Supercritical fluid applications: industrial developments and economic issues. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4531.

Perry, R. H.; Green, D. W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th ed., McGraw-Hill: New York, 1984.

Reddy, K. A.; Doraiswamy, L. K. Estimating liquid diffusivity. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1967**, *6*, 77.

Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*, 4th Ed McGraw-Hill: Singapore, 1988.

Reverchon, E.; Poletto, M. Mass transfer in operations with supercritical fluids: experimental results and proposed models *Chimica e l'Industria* **1992**, *74*, 254 (Italian).

Rezaei, K. A.; Temelli, F. Using supercritical fluid chromatography to determine diffusion coefficients of lipids in supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids* **2000**, *17*, 35.

Saad, H.; Gulari, E. Diffusion of carbon dioxide in heptane. *J. Phys. Chem.* **1984a**, *88*, 136.

- Saad, H.; Gulari, E. Diffusion of liquid hydrocarbons in supercritical carbon dioxide by photon correlation spectroscopy. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **1984b**, 88, 834.
- Saad, H.; Gulari, E. In: Squires, T.; Paulaitis, M. (Eds.) *SFC – Chemical and Engineering Principles and Applications*; 1987, p. 3.
- Sassiat, P. R.; Mourier, P.; Caude, M. H.; Rosset, R. H. Measurement of diffusion coefficients in supercritical carbon dioxide and correlation with the equation of Wilke and Chang. *Anal. Chem.* **1987**, 59 1164.
- Scheibel, E. G. Liquid diffusivities. *Ind. Eng. Chem.* **1954**, 46, 2007.
- Sengers, J. M. H. L.; Deiters, U. K.; Klask, U.; Swidersky, P.; Schneider, G. M. Application of the Taylor dispersion method in supercritical fluids. *Int. J. Thermophys.* **1993**, 14, 893.
- Silva, C. M.; Liu, H.; Macedo, E. A. Models for self-diffusion coefficients of dense fluids, including hydrogen-bonding substances. *Chem. Eng. Sci.* **1998**, 53, 2423.
- Silva, C. M.; Macedo, E. A. Diffusion coefficients of ethers in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 1490.
- Spicka, B.; Alessi, P.; Cortesi, A.; Kikic, I.; Macnaughton, S. Diffusion coefficients of terpenes in supercritical CO₂. In: Brunner, G. Perrut, M. (Eds.) *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids, vol.1*. International Society for the Advancement of Supercritical Fluids. 1994. p. 301-306.
- Springston, S. R.; Novotny, M. Coil-induced secondary flow in capillary supercritical fluid chromatography. *Anal. Chem.* **1986**, 58, 2699.
- Steuer, B.; Schulz, H.; Läger E. Classification and analysis of citrus oils by NIR spectroscopy. *Food Chem.* **2001**, 72, 113.
- Suárez, J. J.; Medina, I.; Bueno, J. L. Diffusion coefficients in supercritical fluids: available data and graphical correlations. *Fluid Phase Equilibria* **1998**, 153, 167.
- Sunol, S. G.; Mierau, B.; Serifoglu, I.; Sunol, A. K. Estimation of physicochemical properties using supercritical fluid chromatography. In: Abraham, M. A.; Sunol, A. K. (Eds.) *Supercritical Fluids - Extraction and Pollution Prevention (ACS Symposium Series, n° 670)*. American Chemical Society: Washington, DC, 1997, cap. 14, p. 188-206.

Taylor, G. Dispersion of solute matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proc. R. Soc. London* **1953**, 219, 186.

Taylor, G. The dispersion of matter in turbulent flow through a Pipe. *Proc. R. Soc. London* **1954a**, 223, 446.

Taylor, G. Conditions under which dispersion of a solute in a stream of solvent can be used to measure molecular diffusion. *Proc. R. Soc. London* **1954b**, 225, 473.

Teja, S. T.; Eckert, C. A. Commentary on supercritical fluids: research and applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 4442.

Temelli, F.; Braddock, R. J.; Chen, C. S.; Nagy, S. Supercritical carbon dioxide extraction of terpenes from orange essential oil. In: Charpentier, B. A.; Sevenants, M. R. (Eds.) *Supercritical Fluid Extraction and Chromatography: Techniques and Applications (ACS Symposium Series, Vol. 366)*. American Chemical Society: Washington, DC, 1988; cap. 6, p. 109-126.

Tsekhanskaya Yu. V.; Iomtev, M. B. A method of measuring diffusion coefficients of solid substances in compressed gases. *Inzh.-Fiz. Zhur.* **1962**, 5, 24 (Russian).

Tsekhanskaya Yu. V. Yu. V. *Russ. J Phys. Chem.* **1971**, 45, 744.

Tsonopoulos, C.; Ambrose, D. Vapor-liquid critical properties of elements and compounds. Unsaturated aliphatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, 41, 645.

Umezawa, S; Nagashima, A. Measurement of the diffusion coefficients of acetone, benzene and alkane in supercritical CO₂ by the Taylor dispersion method. *J. Supercrit. Fluids* **1992**, 5, 242.

van der Laan, E. T. Notes on the diffusion type model for longitudinal mixing in flow. *Chem. Engng. Sci.* **1958**, 7, 187.

Vekiari, S. A.; Protopapadakis, E. E.; Papadopoulou, P.; Papanicolaou, D.; Panou, C.; Vamvakias, M. Composition and seasonal variation of the essential oil from leaves and peel of a Cretan lemon variety. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 147.

Vesovic, V.; Wakeham, W. A. *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*; Bruno, T. J.; Ely, J. F. (Eds.) CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.

Vieira de Mello, S. A. B.; Uller, A. C.; Pessoa, F. L. P. Modelagem e simulação da desterpenação do óleo de casca da laranja com CO₂ supercrítico em modo semicontínuo. *Ciência e Tecnologia dos Alimentos* **1997**, *17*, 475.

Wells, T.; Foster, N. R.; Chaplin, R. P. Diffusion of phenylacetic acid and vanillin in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 927.

Wilke, C. R.; Chang, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J.* **1955**, *1*, 264.

Wong J. M.; Johnston, K. P. Solubilization of biomolecules in carbon dioxide based supercritical fluids. *Biotech. Progress* **1986**, *2*, 29.