

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

EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE CAPIM-LIMÃO COM  
DIÓXIDO DE CARBONO A ALTAS PRESSÕES  
Modelagem Matemática, Ajuste de Parâmetros  
e *Scale-up* do Processo

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

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

LUIZ HENRIQUE CASTELAN CARLSON

Florianópolis

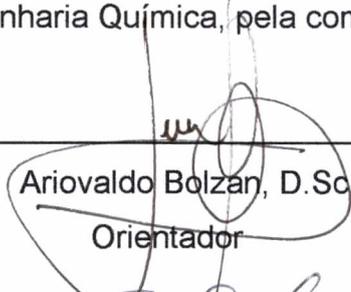
2000

**Extração de Óleo Essencial de Capim Limão com Dióxido de Carbono a Altas Pressões, Modelagem Matemática, Ajuste de Parâmetros e Scale-Up do Processo**

por

**Luiz Henrique Castelan Carlson**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela comissão:

  
\_\_\_\_\_  
Ariovaldo Bolzan, D.Sc.  
Orientador

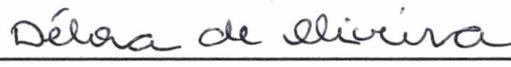
  
\_\_\_\_\_  
Humberto Jorge José, Dr.rer.nat.

Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Eng. Química

**Banca Examinadora:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª. Dr.ª. Sandra Regina Salvador Ferreira

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª. Dr.ª. Débora de Oliveira

Florianópolis, 10 de Março de 2000.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan.

Aos Professores Dra. Sandra Regina Salvador Ferreira e Dra. Débora de Oliveira, por tomarem parte na banca examinadora.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

A todos os amigos e colegas do LCP que não hesitaram em prestar auxílio, especialmente Marcos, Carlos, Cinthia, Lia e Ricardo.

A toda a minha família, em especial à minha mãe, Maria Helena, por todo o amor e carinho, que descanse em paz.

A minha companheira, Alessandra, por todo o apoio e compreensão.

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1 Introdução</b> .....	<b>3</b>
<b>2.2 CO<sub>2</sub> denso</b> .....	<b>3</b>
<b>2.3 Processo de extração com CO<sub>2</sub> denso</b> .....	<b>5</b>
<b>2.4 Extração de produtos naturais com CO<sub>2</sub> denso</b> .....	<b>6</b>
<b>2.5 Modelos matemáticos aplicados à extração de matrizes vegetais com CO<sub>2</sub> denso</b> .....	<b>8</b>
<b>2.6 Algoritmos Genéticos</b> .....	<b>12</b>
2.6.1 Introdução .....	12
2.6.2 Definição de Algoritmos Genéticos .....	12
2.6.3 Comparação com outros Métodos de Otimização.....	13
2.6.4 Um Algoritmo Genético Simples .....	15
<b>2.7 Descrição do Capim Limão</b> .....	<b>17</b>
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>19</b>
<b>3.1 Introdução</b> .....	<b>19</b>
<b>3.2 Equipamento para extração a alta pressão</b> .....	<b>19</b>
3.2.1 Escala Piloto.....	21
<b>3.3 Software para monitoramento e controle do processo de extração a alta pressão</b> .....	<b>22</b>
<b>3.4 Software de simulação de processos de extração com CO<sub>2</sub> e de ajuste de parâmetros com algoritmos genéticos</b> .....	<b>24</b>
<b>3.5 Procedimento experimental de extração a alta pressão</b> .....	<b>25</b>
3.5.1 Preparo da matéria-prima.....	25
3.5.2 Operação do equipamento de extração .....	25
<b>3.6 Procedimentos experimentais complementares</b> .....	<b>26</b>
3.6.1 Determinação do teor de óleo no capim-limão .....	26
3.6.2 Determinação da densidade dos sólidos .....	27
3.6.3 Determinação da porosidade do leito .....	27
3.6.4 Determinação da geometria e do tamanho médio da partícula .....	28
3.6.5 Determinação da composição do extrato .....	29
<b>3.7 Procedimentos de cálculo</b> .....	<b>30</b>

3.7.1 Determinação da concentração inicial de óleo essencial no sólido.....	30
3.7.2 Determinação do tempo de residência do CO <sub>2</sub> no extrator.....	30
<b>4 MODELO MATEMÁTICO .....</b>	<b>32</b>
<b>5 AJUSTE DE PARÂMETROS .....</b>	<b>36</b>
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>39</b>
<b>6.1 Introdução .....</b>	<b>39</b>
<b>6.2 Resultado das extrações .....</b>	<b>39</b>
<b>6.3 Resultados da aplicação do modelo matemático e do ajuste de parâmetros .....</b>	<b>48</b>
<b>7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>53</b>
<b>8 APÊNDICE A - DADOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>55</b>
<b>9 BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>58</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Sinais de entrada e saída dos equipamentos utilizados.....	23
Tabela 3.2: Valores dos parâmetros do controlador PID.....	24
Tabela 5.1 - Parâmetros do AG.....	36
Tabela 6.1 – Identificação dos compostos relacionados às análises de cromatografia gasosa do extrato de capim limão obtido com CO <sub>2</sub> líquido a 75 bar e 0°C.....	42
Tabela 6.2 – Composição média dos extratos obtidos sob diferentes condições de operação e em diferentes etapas da extração. ....	43
Tabela 6.3 – Características dos experimentos com CO <sub>2</sub> supercrítico a 85 bar e 40°C.....	44
Tabela 6.4: Parâmetros da extração em escala piloto.....	46
Tabela 6.5 - Resultados dos ajustes com algoritmos genéticos para sálvia.....	48
Tabela 6.6 - Resultados dos ajustes com o algoritmos genéticos para a extração de óleo essencial de capim-limão com CO <sub>2</sub> supercrítico (85 bar e 40°C).....	50
Tabela A.1 - CO <sub>2</sub> a 75 bar e 0°C, vazão de CO <sub>2</sub> de 2,2 L/min (1 bar, 25°C), granulometria de 28 a 48 mesh, massa inicial de capim-limão: 216 g.....	55
Tabela A.2 - CO <sub>2</sub> a 90 bar e 23°C, vazão de CO <sub>2</sub> de 2,7 L/min (1 bar, 25°C), granulometria de 28 a 48 mesh, massa inicial de capim-limão: 174 g.....	55
Tabela A.3 - CO <sub>2</sub> a 85 bar e 40°C, vazão de CO <sub>2</sub> de 3,9 L/min (1 bar, 25°C), granulometria de 28 a 48 mesh, massa inicial de capim-limão: 164,12 g.....	56
Tabela A.4 - CO <sub>2</sub> a 85 bar e 40°C, vazão de CO <sub>2</sub> de 3,0 L/min (1 bar, 25°C), tamanho da partícula de 1,8 mm, massa inicial de capim-limão: 195,26 g.....	56
Tabela A.5 - CO <sub>2</sub> a 85 bar e 40°C, vazão de CO <sub>2</sub> de 3,8 L/min (1 bar, 25°C), tamanho da partícula de 2,5 mm, massa inicial de capim-limão: 195,19 g.....	56
Tabela A.6 - CO <sub>2</sub> a 85 bar e 40°C, vazão de CO <sub>2</sub> de 2,7 L/min (1 bar, 25°C), tamanho da partícula de 2,9 mm, massa inicial de capim-limão: 291,73 g.....	57
Tabela A.7 - CO <sub>2</sub> a 85 bar e 40°C, escala piloto, vazão de CO <sub>2</sub> de 50 L/min (1 bar, 25°C), tamanho da partícula de 1,2 mm, massa inicial de capim-limão: 1551,14 g.....	57

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama de fase pressão-temperatura (PT) para o dióxido de carbono (SANDERS, 1993).....	4
Figura 2.2: Curvas típicas de extração.....	5
Figura 2.3: Fotografia da estrutura da folha do capim limão obtida por microscópio eletrônico de varredura (ampliação: 1000×).....	7
Figura 2.4: Foto do capim limão.....	17
Figura 2.5: Estruturas químicas de alguns componentes do óleo essencial de capim limão. ....	18
Figura 3.1 – Equipamento utilizado para a extração do óleo essencial de capim-limão .....	20
Figura 3.2 - <i>Software</i> de monitoramento e controle do processo de extração a alta pressão.....	22
Figura 3.3 - <i>Software</i> de simulação de processos de extração com CO <sub>2</sub> e de ajuste de parâmetros com algoritmos genéticos .....	24
Figura 3.4: Fotografia das partículas de capim limão obtidas por microscópio eletrônico de varredura (ampliação: 25×).....	28
Figura 3.5: Fotografia de uma partícula de capim limão obtida por microscópio eletrônico de varredura (ampliação: 60×).....	29
Figura 5.1 – Curva de extração generalizada (imaginária) e o erro entre os dados experimentais e o resultado do modelo .....	37
Figura 5.2 – Problema de estimação .....	38
Figura 6.1 – Rendimento de óleo essencial pela taxa específica de solvente para partículas de 28-48 mesh.....	40
Figura 6.2 – Curvas de extração por tempo para partículas de 28-48 mesh.....	40
Figura 6.3 – Cromatograma do extrato de capim-limão obtido com CO <sub>2</sub> líquido a 75 bar e 0°C durante a etapa inicial de extração. ....	41
Figura 6.4 – Rendimento de óleo essencial em função da taxa específica de solvente para diferentes tamanhos médios de partícula.....	44
Figura 6.5 –Curvas de extração por tempo para diferentes tamanhos médios de partícula. ....	45
Figura 6.6: Rendimento de óleo essencial em função da taxa específica de solvente para a unidade em escala piloto. ....	47
Figura 6.7: Curvas de extração de óleo essencial de sálvia para diferentes tamanhos de partícula .....	49
Figura 6.8: Curvas de extração de óleo essencial de capim-limão experimentais (símbolos) e calculados pelo modelo (linha contínua) para diferentes tamanhos médios de partícula.....	50
Figura 6.9: Curva de extração de óleo essencial de capim-limão experimental (símbolos) e calculado pelo modelo (linha contínua) para unidade em escala piloto.....	52

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$A_p$	área superficial total da partícula ( $m^2$ )
$C_f$	concentração de extrato na fase fluida ( $kg/m^3$ )
$C_{fn}$	concentração de extrato na fase fluida no estágio $n$ ( $kg/m^3$ )
$C_{so}$	concentração inicial de óleo essencial na fase sólida ( $kg_{\text{óleo}}/m^3_{\text{sólido}}$ )
$C_s$	concentração de extrato na fase sólida no estágio $n$ ( $kg/m^3$ )
$C_{sn}$	concentração de extrato na fase sólida ( $kg/m^3$ )
$C_s^*$	concentração de equilíbrio do extrato na interface sólido-fluido ( $kg/m^3$ )
$C_{sn}^*$	concentração de equilíbrio do extrato na interface sólido-fluido no estágio $n$ ( $kg/m^3$ )
$D_i$	coeficiente de difusão interna ( $m^2/s$ )
$e$	teor de óleo essencial ( $g_{\text{óleo}}/g_{\text{sólido}}$ )
$F$	valor da função objetivo
$h$	altura do leito na coordenada $z$ (m)
$K$	coeficiente interno de transferência de massa (m/s)
$K_c$	ganho do controlador PID
$K_p$	coeficiente volumétrico de partição do extrato no equilíbrio entre a fase sólida e a fase fluida
$K_m$	fator médio de partição de massa
$m_o$	massa de óleo extraído (g)
$m_s$	massa de sólidos inicial (g)
$n$	número de estágios teóricos
$R^2$	coeficiente de correlação linear
$T_d$	tempo derivativo do controlador PID
$T_i$	tempo integrativo do controlador PID
$t_i$	tempo de difusão interna (s)
$u$	velocidade superficial do solvente (m/s)
$V$	volume do extrator ( $m^3$ )
$V_{\text{leito}}$	volume ocupado pelo leito de sólidos ( $m^3$ )
$V_p$	volume da partícula ( $m^3$ )
$W$	fluxo de solvente ( $kg/s$ )
$Y$	rendimento de óleo, percentagem de óleo extraído em relação a massa de óleo inicial

### Letras gregas

$\varepsilon$	porosidade ( $\varepsilon = V_v/V_T$ )
$\rho$	densidade do solvente ( $g/cm^3$ )
$\rho_a$	densidade aparente ( $g/cm^3$ )
$\rho_s$	densidade dos sólidos ( $kg/m^3$ )
$\ell$	dimensão característica da partícula (m)
$\mu$	coeficiente da geometria da partícula: partículas esféricas $\mu = 3/5$ partículas cilíndricas $\mu = 1/2$ partículas planas $\mu = 1/3$

## RESUMO

Óleo essencial de capim-limão foi extraído com dióxido de carbono a diferentes condições de pressão e temperatura. Os experimentos realizados em escala de laboratório e piloto tiveram como objetivo investigar a influência de diferentes parâmetros na qualidade do óleo essencial e a eficiência do modelo matemático em prever uma ampliação de escala do processo. Demonstrou-se que o CO<sub>2</sub> líquido extrai, simultaneamente, ceras cuticulares e compostos pesados, enquanto que a extração com CO<sub>2</sub> supercrítico, realizada a 40°C e 85 bar, conduziu a um óleo livre destes compostos, além da consistência menos viscosa e coloração mais clara. Foi proposto o uso de um modelo matemático, baseado no balanço diferencial de massa macroscópico do extrator. Devido à pequena quantidade de óleo presente em matrizes vegetais como o capim-limão, o modelo assume que o processo é controlado apenas pela resistência interna a transferência de massa, sendo desprezadas a dispersão axial e a resistência externa a transferência de massa. O coeficiente de difusão interna e o fator de partição do óleo essencial entre as fases foram utilizados como parâmetros de ajuste. Como ferramenta de ajuste destes parâmetros, foram utilizados algoritmos genéticos. O modelo representou bem o comportamento das curvas experimentais para diferentes tamanhos de partícula e vazões de solvente, assim como para uma ampliação de escala do processo. Os valores dos parâmetros ajustados apresentaram-se coerentes com os existentes na literatura.

## SUMMARY

*Essential oil of lemongrass was extracted with carbon dioxide at different conditions of pressure and temperature. The experiments were carried out in laboratory and pilot scale and the objectives were to investigate the influence of different parameters in the quality of the essential oil and the efficiency of the mathematical model in foreseeing a scale-up of the process. It was demonstrated that the liquid CO<sub>2</sub> extracts, simultaneously, cuticular waxes and heavy compounds, while the oil extracted with supercritical CO<sub>2</sub>, at 40°C and 85 bar, was free of these compounds, besides its lighter consistency and clear color. The use of a mathematical model was considered, based on the macroscopic mass balances of the extractor. Had the small amount of present oil in vegetal matrices as the lemongrass, the model assumes that the process is burst only for the internal mass-transfer resistance, being rejected the axial dispersion and the external mass-transfer resistance. The coefficient of internal diffusion and the factor of partition of the essential oil between the phases had been used as fit parameters. As tool of fit of these parameters, it was used genetic algorithms. The model represented upper-class the behavior of the experimental curves for different sizes of particle and flows of solvent, as well as for a scale-up of the process. The values of the fitted parameters had been presented coherent with the existing ones in literature.*

## 1 INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais vêm sendo bastante utilizados nas indústrias de alimentos, cosméticos e farmacêutica. Estes óleos, existentes em folhas, raízes, sementes e flores, são extraídos através de processos que utilizam solventes orgânicos ou por hidrodestilação. Porém, em alguns tipos de extração pode ocorrer a degradação térmica de certos componentes termosensíveis ou a contaminação do óleo essencial com solventes orgânicos, ocorrendo também, em alguns casos, a co-extração de outros produtos indesejáveis que não contribuem para o aroma do óleo. Como consequência, tem-se produtos de menor qualidade e com um baixo valor comercial. Também é importante ressaltar que severas restrições legais estão sendo impostas pelos governos, com o objetivo de eliminar os resíduos de solventes orgânicos presentes nestes produtos.

A extração de óleos essenciais com gases densos é um processo alternativo que vem despertando um grande interesse da comunidade científica e industrial. Esta opção apresenta várias vantagens quando comparada aos métodos convencionais de extração, pois não deixa resíduos de solvente no óleo essencial e não causa a degradação térmica dos componentes termosensíveis. As indústrias de aromas e fragrâncias têm mostrado grande interesse neste processo devido ao alto grau de pureza e à qualidade dos produtos obtidos. O fluido mais utilizado nesta extração é o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), por ser atóxico, não inflamável, além de possuir baixas temperatura e pressão críticas. A aplicação deste tipo de processo em escala industrial é, atualmente, restrita devido, principalmente, ao alto custo dos equipamentos. No entanto, a longo prazo este processo pode ser viável, se comparado aos processos tradicionais de extração que apresentam alto custo energético. Muitos trabalhos científicos vêm sendo realizados sobre a extração de óleos essenciais com  $\text{CO}_2$  denso. Os esforços dos pesquisadores estão no entendimento do fenômeno do processo de extração e na sua modelagem matemática, de forma a tornar possível a obtenção de modelos confiáveis para se realizar um *scale-up*.

Neste trabalho, estudou-se a extração com  $\text{CO}_2$  utilizando-se o capim-limão, uma folha bastante aromática e muito apreciada pelos adeptos da aromaterapia, cujo óleo essencial é matéria-prima para vários produtos farmacêuticos. Para isso foi desenvolvida e montada uma planta semi-automática de extração de óleos essenciais com  $\text{CO}_2$  denso, supervisionada por um *software* de controle. O processo foi analisado sob os pontos de vista experimental e de modelagem matemática. Experimentalmente, estudou-se a influência da pressão e da temperatura de extração sobre a qualidade do óleo obtido. Sob o ponto de vista de simulação,

testou-se um modelo matemático capaz de prever o comportamento das curvas experimentais e de suportar uma ampliação de escala. Também foi proposta a utilização de algoritmos genéticos como ferramenta de ajuste dos parâmetros do modelo matemático, sendo eles o coeficiente de difusão interna ( $D_i$ ) e o coeficiente volumétrico de partição ( $K_p$ ).

Este trabalho está estruturado em capítulos. No capítulo 2 será apresentada uma revisão bibliográfica tratando de algumas propriedades do CO<sub>2</sub> denso e de seu uso na extração de produtos naturais a partir de matrizes vegetais. Também nesse capítulo são apresentadas informações fundamentais a respeito dos fenômenos de transferência de massa envolvidos na extração e alguns modelos matemáticos apresentados na literatura, além de informações a respeito do capim-limão e de seu óleo essencial. O capítulo 3, referente a material e métodos, descreve os detalhes dos equipamentos e experimentos de extração, além dos *softwares* criados para auxiliar na execução desse trabalho. O modelo matemático é apresentado no capítulo 4, discutindo-se sua formulação conceitual, as hipóteses empregadas e o seu equacionamento. No capítulo 5 é apresentada a estimativa de parâmetros pelo algoritmo genético, mostrando toda a arquitetura utilizada e a forma de abordagem do problema de estimativa. Finalmente, no capítulo 6, são apresentados e discutidos os resultados experimentais e simulados.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Introdução

Neste capítulo serão discutidas as características que tornam o CO<sub>2</sub> denso tão interessante como solvente na extração de produtos naturais. Também será apresentado o processo de extração e os modelos matemáticos propostos na literatura, assim como uma breve apresentação sobre algoritmos genéticos. O capim-limão e seu óleo essencial serão apresentados no final do capítulo.

### 2.2 CO<sub>2</sub> denso

O CO<sub>2</sub> denso é um solvente atóxico, não inflamável, com temperatura crítica (T<sub>c</sub>) e pressão crítica (P<sub>c</sub>) relativamente baixas (31,1°C e 73,8 bar), o que proporciona a obtenção de produtos de alta qualidade e pureza. O estado físico do CO<sub>2</sub> pode ser descrito pelo diagrama de pressão e temperatura apresentado na Figura 2.1. O diagrama de PT do CO<sub>2</sub> mostra três curvas: a de sublimação, fusão e de ebulição, limitando três regiões correspondendo aos estados sólido, líquido e gasoso. A curva de ebulição termina no chamado ponto crítico (P<sub>c</sub>), após este ponto, está a chamada região supercrítica (CALAME & STEINER, 1982).

A interdependência do volume, temperatura e pressão é de vital importância para a extração com gases, desde que as propriedades dos compostos supercríticos variam fortemente com as variáveis de estado, e estas variações são a base de várias aplicações (BRUNNER, 1994).

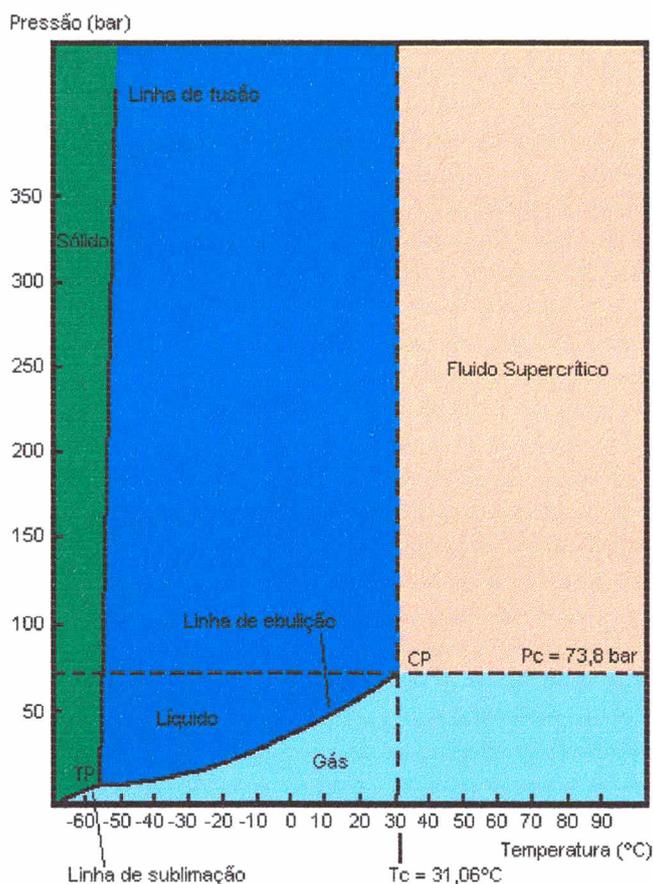


Figura 2.1: Diagrama de fase pressão-temperatura (PT) para o dióxido de carbono (SANDERS, 1993)

O balanço entre o poder de solubilização e a seletividade é, provavelmente, o fator mais importante a ser otimizado. Maiores densidades de  $\text{CO}_2$  induzem a um maior poder de solubilização, porém, resulta em uma menor seletividade, dentro de uma determinada faixa de pressão e temperatura. O  $\text{CO}_2$  supercrítico apresenta uma maior seletividade pois sua densidade pode variar de 0,2 a 0,9  $\text{g/cm}^3$ , enquanto que  $\text{CO}_2$  líquido só varia de 0,7 a 1,0  $\text{g/cm}^3$  (REVERCHON & TADDEO, 1995).

Na região supercrítica, o  $\text{CO}_2$  possui a densidade de um líquido, a viscosidade de um gás, e a difusividade no mínimo uma ordem de magnitude maior que a dos líquidos, resultando em uma característica superior de transferência de massa (MADRAS *et al.* 1994). A extração com  $\text{CO}_2$  supercrítico é preferível à extração com  $\text{CO}_2$  líquido, pois as substâncias a serem extraídas estão muito mais solúveis, a taxa de extração é até 2,5 vezes mais alta (tendo em vista a maior difusividade no estado supercrítico) (WILLIAMS, 1981). A solubilidade dos componentes do óleo essencial aumenta exponencialmente com a densidade do  $\text{CO}_2$  na faixa de pressão entre 70 a 100 bar e temperatura de 40°C (STAHL & GERARD, 1985).

### 2.3 Processo de extração com CO<sub>2</sub> denso

A extração de substâncias a partir de materiais sólidos ocorre quando estes últimos são colocados em contato íntimo com um fluxo de CO<sub>2</sub> denso. Geralmente, o material sólido constitui um leito fixo em forma de coluna, através do qual passa o solvente que extrai e carrega consigo o soluto, que na saída do extrator, é precipitado através da simples expansão do solvente (BRUNNER, 1994).

Esse processo pode ser acompanhado através da determinação da quantidade de soluto obtido por tempo de extração ou por quantidade de CO<sub>2</sub> utilizado. Com estes dados, obtém-se uma curva de extração que, no caso de óleos vegetais, pode ser representada na Figura 2.2 pela curva 'A', sendo inicialmente linear com uma inclinação próxima ao valor da solubilidade do óleo em CO<sub>2</sub> (etapa I), seguindo-se um período de transição, durante o qual a taxa de extração cai rapidamente e a extração continua a uma taxa muito mais lenta (etapa II). O óleo facilmente acessível das células abertas pela moagem é provavelmente extraído primeiro e depois segue-se a lenta extração do óleo inacessível do interior das partículas sólidas (SOVOVÁ, 1994).

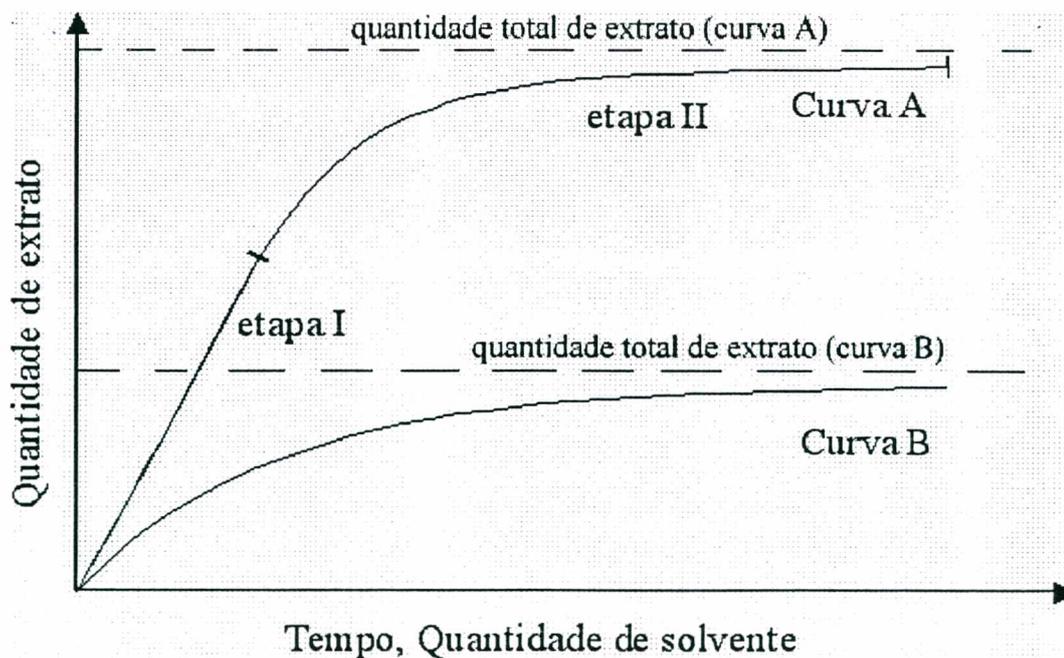


Figura 2.2: Curvas típicas de extração

A curva 'A' da Figura 2.2 é característica de processos onde o sólido possui uma alta concentração inicial de extrato. Durante a primeira parte da extração (etapa I), a transferência de massa é constante, sendo controlada pela relação de equilíbrio entre o extrato e fase fluida, e também por uma pequena resistência externa a transferência de massa (BRUNNER, 1994; MARRONE *et al.*, 1998). A curva 'B' da Figura 2.2 representa situações em que a concentração inicial de soluto na matriz sólida é baixa, ou o soluto está inacessível ao solvente. Neste caso, assim como na etapa II da curva 'A', a resistência interna a transferência de massa é dominante (BRUNNER, 1994).

Além da pressão e da temperatura, outros fatores afetam diretamente o formato da curva de extração. Um deles é a taxa específica de solvente, definida como sendo a razão entre a vazão mássica de solvente e a massa de sólidos. Com o aumento da taxa específica de solvente, a taxa de extração pode ser aumentada muito mais do que seria se fossem alterados outros parâmetros, resultando em um menor tempo de extração. O tamanho da partícula é outro fator importante, pois, na maioria dos casos, a transferência de massa depende fortemente da taxa de transporte na fase sólida. Em geral, a taxa de extração aumenta com a diminuição do tamanho da partícula (BRUNNER, 1994).

#### **2.4 Extração de produtos naturais com CO<sub>2</sub> denso**

Diferentes tipos de matrizes vegetais como sementes, raízes, flores e folhas podem ser submetidos a extração com CO<sub>2</sub> denso. Uma grande variedade de compostos estão presentes nestes produtos naturais, incluindo alguns componentes muito voláteis (como álcool, ésteres e ácidos carboxílicos), óleos essenciais, óleos não voláteis, ácidos de frutas, açúcares e proteínas, alcalóides e outros (KING & BOTT, 1993).

Grandes quantidades de óleos essenciais são utilizadas na indústria de alimentos e na indústria de perfumes (STAHL & GERARD, 1985). Os principais compostos odoríferos dos óleos essenciais são: terpenos, terpenos oxigenados, sesquiterpenos e sesquiterpenos oxigenados. Estes compostos são bastante solúveis em CO<sub>2</sub> supercrítico e, como regra geral, estão localizados nas matrizes vegetais, dentro de organelas celulares chamadas vacúolos (REVERCHON & TADDEO, 1995). Na Figura 2.3 está apresentada uma foto, obtida através de um microscópio eletrônico de varredura (PHILIPS XL30, LABMAT/EMC/UFSC, Florianópolis, Brasil), da estrutura de uma folha de capim limão utilizada neste trabalho.

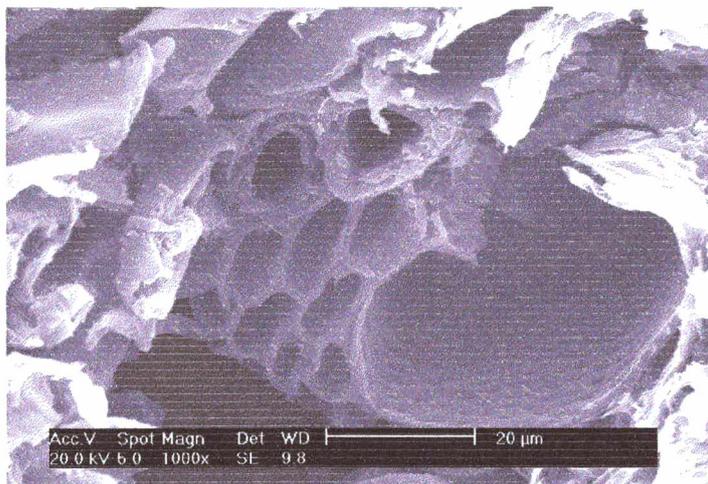


Figura 2.3: Fotografia da estrutura da folha do capim limão obtida por microscópio eletrônico de varredura (ampliação: 1000×).

O processo mais utilizado na extração de óleos essenciais é a hidrodestilação, ou extração por arraste a vapor, que consiste na passagem de vapor d'água através de um leito constituído de erva cortada em pequenos pedaços. O vapor passa pelo leito e carrega consigo o óleo. O vapor então é condensado e recuperado em um recipiente, onde o óleo é separado por diferença de densidade. MOYLER (1993), quando realizou a extração de óleo essencial de diferentes matrizes vegetais com CO<sub>2</sub> líquido e com hidrodestilação, observou que o extrato obtido com CO<sub>2</sub> líquido foi qualitativamente superior ao da hidrodestilação, a qual causou a degradação térmica de alguns componentes termolábeis do óleo essencial. REVERCHON & SENATORE (1992) realizaram a extração de óleo essencial de alecrim com CO<sub>2</sub> supercrítico e com hidrodestilação. Observaram que o óleo hidrodestilado continha mais monoterpenos, que são os componentes que menos contribuem para o aroma. Por sua vez, o óleo extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico apresentou grandes quantidades de monoterpenos oxigenados, os quais contribuem fortemente para o aroma. O óleo extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico reproduziu fielmente o aroma natural da planta enquanto que o óleo hidrodestilado apresentou *off-flavours*.

REVERCHON & TADDEO (1995) realizaram a extração de óleo essencial de sálvia com CO<sub>2</sub> supercrítico. A composição do óleo ao longo da extração foi acompanhada através de análises cromatográficas. A primeira fração de óleo era constituída principalmente de terpenos e terpenos oxigenados e a última fração continha grandes quantidades de hidrocarbonetos e sesquiterpenos oxigenados. O comportamento de compostos simples, assim como o de uma família de compostos, pode ser explicado com base na estrutura da matéria sólida e nos

mecanismos de transferência de massa presentes durante a extração. Tomando-se como regra que a difusão interna seja o fator controlador da transferência de massa durante a extração de óleos essenciais com CO<sub>2</sub> denso, é razoável sugerir que, dentro da estrutura vegetal, os compostos mais leves têm um tempo de difusão menor que os compostos mais pesados. Então, os terpenos e os terpenos oxigenados são extraídos primeiro, seguindo-se a extração de famílias de compostos de maior massa molecular.

REVERCHON *et al.* (1993) extraíram óleo essencial de orégano, alfavaca e alecrim com CO<sub>2</sub> supercrítico e observaram a co-extração de ceras cuticulares nos três casos. Foram utilizados dois coletores na saída do extrator, cujas temperatura e pressão foram ajustadas de forma a separar completamente as ceras no primeiro e o óleo essencial no segundo. Operando com densidades do CO<sub>2</sub> menores que 0,6 g/cm<sup>3</sup>, foi possível excluir toda a família de compostos não voláteis do extrato, com exceção das parafinas, que constituem as ceras cuticulares (REVERCHON & PORTA, 1995). Estas ceras estão localizadas na superfície dos materiais vegetais e possuem baixa solubilidade em CO<sub>2</sub> supercrítico (REVERCHON & TADDEO, 1995), porém, como estão facilmente acessíveis em uma grande superfície, a resistência a transferência de massa é pequena e são co-extraídas, sob quaisquer condições do processo, pelo simples mecanismo de lixiviação (REVERCHON, 1992). Quando extraídas com CO<sub>2</sub> supercrítico, estas ceras são constituídas principalmente por *n*-alcanos na faixa de C<sub>25</sub> a C<sub>31</sub> e a solubilidade destes compostos aumenta com a pressão, mas diminui rapidamente com a queda na temperatura (REVERCHON, 1992).

## **2.5 Modelos matemáticos aplicados à extração de matrizes vegetais com CO<sub>2</sub> denso**

A extração de compostos a partir de matrizes vegetais envolve uma fase sólida e uma fase fluida. A fase fluida compreende o solvente (CO<sub>2</sub> denso) e os solutos dissolvidos. A fase sólida é formada pela matriz vegetal, da qual serão retirados os solutos pelo solvente e transportados para a fase fluida. O processo deve ser modelado como um sistema heterogêneo composto por duas fases. Como apresentado na Figura 2.2, a extração pode ocorrer em duas etapas: uma de taxa constante, e outra de taxa decrescente, limitada pela resistência interna à transferência de massa. Considerando-se a estrutura porosa da matriz vegetal, é comum que a resistência interna à transferência de massa seja um fator importante no processo, se não decisivo (BRUNNER, 1994).

Existe um grande número de modelos matemáticos presentes na literatura para a extração de óleos essenciais com CO<sub>2</sub> denso. O processo de extração pode ser analisado e modelado de uma forma simples, considerando-se apenas valores médios e ajustando-se o modelo a dados experimentais para determinar coeficientes desconhecidos. Para uma modelagem mais completa é necessário realizar uma análise mais complexa, considerando fatores como difusão intraparticular, dispersão axial e radial, transferência de massa através da interface sólido/fluido, resistência à transferência de massa devido a reações químicas e transições de fase (BRUNNER, 1994).

Vários autores utilizaram um modelo matemático que leva em conta as duas etapas existentes na extração: a primeira em que o óleo é facilmente acessível e extraído a uma taxa constante, e a segunda, que consiste da extração do óleo de difícil acesso no interior da partícula, sendo controlada pela resistência interna à transferência de massa (SOVOVÁ, 1994; PERRUT *et al.*, 1997; ROY *et al.*, 1994). Este modelo é composto por duas equações, uma para a fase fluida e outra para a fase sólida. A taxa de transferência de massa é fortemente dependente da estrutura e do pré-processamento da matriz sólida (PERRUT *et al.*, 1997), e toma formas distintas nos períodos anteriores e posteriores ao consumo do óleo facilmente acessível ao solvente. Como o tecido da planta é rompido pela moagem, parte do soluto é liberado e retirado na primeira etapa de extração, a uma taxa controlada pela sua difusão no solvente. O segundo período inicia quando o óleo livremente acessível é extinto e sua taxa de extração depende da difusão do soluto do interior do tecido da planta para a superfície.

FONSECA *et al.* (1999) propuseram o uso de um modelo neural híbrido para a predição e correlação de curvas de extração. O modelo proposto por SOVOVÁ (1994) foi combinado a uma rede neural *feedforward* cuja saída foi a estimativa de três parâmetros, sendo esses a solubilidade, o coeficiente de transferência de massa e um parâmetro ajustável  $k$ . Dados experimentais obtidos da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico de óleo essencial de alecrim e de pimenta foram utilizados para gerar uma quantidade suficientemente grande de dados estendidos semi-empíricos necessários para o treinamento da rede neural. Dados experimentais não utilizados no treinamento da rede neural foram empregados na validação do modelo neural híbrido, que previu, de forma satisfatória, as curvas de extração. A principal vantagem desta modelagem neural híbrida em relação a modelos fenomenológicos mais rigorosos, está na pequena quantidade de informação necessária para descrever uma nova situação. Trabalho semelhante também foi realizado por FULLANA *et al.* (1999).

ROY *et al.* (1996) adaptaram um modelo tradicionalmente utilizado na área de reatores químicos, o *shrinking core model*, para a extração de óleo essencial de gengibre. Este modelo descreve a situação de uma dessorção irreversível seguida pela difusão através dos poros do sólido. Considera-se que existe um núcleo de óleo no interior da partícula, que se retrai com o progresso da extração. Os parâmetros utilizados para o ajuste do modelo aos pontos experimentais foram a difusividade efetiva e a solubilidade do soluto no solvente. O modelo descreveu satisfatoriamente a curva de extração para partículas maiores, mas falhou para partículas menores. SPRICIGO (1998) incluiu a região porosa da partícula no balanço de massa para o cálculo da variação do raio do núcleo retrátil de óleo com o tempo, e obteve bons resultados para todos os tamanhos de partícula utilizados.

BRUNNER (1994) propuseram um modelo que considera uma relação de equilíbrio entre o sólido e o solvente (isoterma de adsorção), difusão dentro do sólido, transferência de massa na superfície do sólido para a fase fluida e dispersão axial. A fase sólida foi assumida como sendo uniforme e o extrato estava igualmente distribuído em todo o material. Os parâmetros ajustados às curvas experimentais foram a dispersão axial, o coeficiente de difusão efetiva e o coeficiente de transferência de massa. O modelo representou bem os resultados obtidos na extração de teobromina a partir de cascas de semente de cacau.

REVERCHON *et al.* (1993) propuseram um modelo que descreve o processo de extração de óleos essenciais a partir de matrizes vegetais com baixa concentração de óleo. Neste tipo de extração, é a resistência interna à transferência de massa que controla o processo. A modelagem foi realizada para uma única partícula esférica e depois estendida para todo o leito, com a hipótese de que todas as partículas eram do mesmo tamanho e se comportavam da mesma maneira. O perfil de concentração na fase sólida ao longo do leito foi desprezado. A difusividade interna no sólido foi utilizada como parâmetro de ajuste do modelo aos dados experimentais. Os valores obtidos variaram entre  $1,5 \times 10^{-13}$  e  $2,8 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s, e permitiram um bom ajuste do modelo aos dados experimentais para diferentes materiais (alecrim, orégano e alfavaca) e tamanhos de partícula. Foi realizada uma ampliação de escala da extração de óleo essencial de alfavaca e, utilizando o mesmo valor da difusividade interna encontrado para escala laboratorial, o modelo foi aplicado aos dados experimentais, sendo obtidos bons resultados. Os autores concluíram também que a difusão intraparticular foi a etapa limitante do processo para todas as matrizes analisadas.

REVERCHON & OSSEO (1994) propuseram um modelo baseado em balanços de massa macroscópicos da fase fluida e da fase sólida ao longo de todo o leito de extração. A extração

foi considerada uniforme ao longo do leito, permitindo transformar o balanço de massa em duas equações diferenciais ordinárias. A resistência externa à transferência de massa e o perfil de concentração na fase fluida foram desprezados. A distribuição dos tamanhos de partícula foi inserida nos cálculos ao invés do tamanho médio, assim como a geometria da partícula, considerada como sendo esférica. Foi utilizada a hipótese de que o tempo de extração é muito maior que o tempo de residência e o acúmulo na fase fluida foi desprezado, simplificando o modelo, que passou a ter uma solução analítica. A difusividade interna no sólido foi utilizada como parâmetro de ajuste do modelo aos dados experimentais da extração de óleo essencial de alfavaca com CO<sub>2</sub> supercrítico. O valor encontrado foi de  $1,2 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s, e obtendo-se um bom ajuste do modelo aos dados experimentais. Estes pesquisadores também dividiram o leito em “*n*” estágios teóricos, e obtiveram “*2n*” equações diferenciais ordinárias, que foram resolvidas para *n* = 2, utilizaram o mesmo valor encontrado para a difusividade interna no sólido. Os resultados encontrados não mudaram a qualidade dos ajustes realizados.

REVERCHON & PORTA (1995) utilizaram a mesma solução analítica, proposta por REVERCHON & OSSEO (1994), do modelo na representação da curva de extração do óleo essencial de lavanda com CO<sub>2</sub> supercrítico. A geometria cilíndrica das partículas foi utilizada nos cálculos. O valor encontrado para a difusividade interna no sólido foi  $4,5 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s, e permitiu um bom ajuste do modelo aos dados experimentais. REVERCHON (1996) extraindo óleo essencial a partir de folhas de sálvia, dividiu o leito em “*n*” estágios teóricos, obtendo assim “*2n*” equações diferenciais ordinárias, sendo resolvidas para *n* = 10. A geometria de paralelepípedo das partículas foi utilizada. O valor encontrado para a difusividade interna no sólido foi de  $6 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s e permitiu um bom ajuste do modelo aos dados experimentais. O sistema de equações ordinárias também foi resolvido para *n* = 1, ou seja, considerou-se que a concentração na fase fluida é uniforme ao longo do leito. Observou-se que esta hipótese foi válida para partículas maiores que 0,5 mm. Este autor também utilizou a solução analítica do modelo, mas os resultados apresentaram um grande desvio na predição da curva de extração. Também comprovou-se que a resistência interna à transferência de massa é a etapa limitante do processo de extração.

Pode-se concluir que existem muitos modelos complicados e que necessitam de um grande número de parâmetros, muitos destes parâmetros não têm nenhum significado físico que ajude a entender o processo de extração, e aumentam ainda mais a dificuldade de sua aplicação e resolução matemática, enquanto que modelos mais simples e com menor número de parâmetros podem ser igualmente eficientes na representação do processo. A reduzida quantidade de dados

existentes na literatura, como: solubilidade e difusividade dos componentes dos óleos essenciais em CO<sub>2</sub> denso e fator de partição entre as fases dificulta a modelagem matemática (BRUNNER, 1994). Vários desses dados são estimados ou correlacionados com os já existentes na literatura, mas este processo pode ser lento, trabalhoso e impreciso.

## 2.6 Algoritmos Genéticos

### 2.6.1 Introdução

Existem vários métodos de otimização disponíveis na literatura, muitos deles já consagrados através de diferentes trabalhos em inúmeras aplicações. Os algoritmos genéticos são um método de otimização e pesquisa relativamente novo, sendo utilizado nas mais diferentes situações. O potencial de sua aplicação ainda não foi esgotado, e a cada dia aparecem novas utilidades.

Neste item serão apresentados os algoritmos genéticos em sua definição. Também será feita uma comparação em relação aos métodos de otimização existentes e será apresentado um algoritmo genético simples utilizado neste trabalho.

### 2.6.2 Definição de Algoritmos Genéticos

Os Algoritmos Genéticos (AGs) são métodos de otimização baseados em mecanismos de seleção natural e genética. Estes algoritmos operam com uma população de possíveis soluções de um problema para determinação da melhor solução. Cada indivíduo desta população é uma possível solução, e ao serem combinados entre si, através de troca de informações, deverão gerar indivíduos melhores que os da população original. Melhores soluções possuem maior possibilidade de serem combinadas, gerando melhores soluções que as originais e deslocando toda a população em direção a uma solução ótima.

Os algoritmos genéticos foram escritos por HOLLAND (1975) com o intuito de reproduzir e estudar o processo adaptativo dos sistemas naturais. O foco principal de pesquisa neste tema tem sido a robustez e o equilíbrio entre eficiência e eficácia necessária para a sobrevivência em vários ambientes diferentes (GOLDBERG, 1989).

Os AGs apresentam as seguintes características:

- são independentes do domínio do problema;
- trabalham em código binário;
- usam regras probabilísticas para guiar a busca;
- constituem-se em um método intuitivo;
- são relativamente imunes à alta dimensionalidade, aos mínimos locais e a ruídos;
- só necessitam de informação concernente à qualidade da solução produzida por cada conjunto de parâmetros.

### 2.6.3 Comparação com outros Métodos de Otimização

Os algoritmos genéticos são diferentes dos procedimentos normais de busca e otimização por quatro fatores principais:

- trabalham com a codificação dos parâmetros, e não com os próprios parâmetros;
- fazem a busca em uma população de pontos, não em um só;
- usam informações de saída (função objetivo), e não derivadas;
- usam regras de transição probabilísticas, e não regras determinísticas.

Os algoritmos genéticos requerem um conjunto de parâmetros natural ao problema de otimização para serem codificados como *strings* (análogas aos cromossomos nos sistemas biológicos) de comprimento finito sobre algum alfabeto finito.

Em vários métodos de otimização, a movimentação de um ponto no espaço de decisão para outro ocorre usando alguma regra de transição para determinar o próximo ponto. Este método de ponto-a-ponto é perigoso pois pode localizar falsos picos em espaços de busca multimodais. Já os algoritmos genéticos trabalham simultaneamente com uma rica base de dados de pontos (uma população de *strings*) subindo vários picos em paralelo. Logo, a probabilidade de encontrar um pico falso é reduzida sobre os métodos de ponto-a-ponto. Os algoritmos genéticos iniciam com uma população de *strings* geradas aleatoriamente e em seguida são geradas sucessivas populações de *strings* através da troca de informações entre esses indivíduos.

Várias técnicas de busca requerem muita informação auxiliar para funcionarem bem. Por exemplo, técnicas de gradiente necessitam de derivadas para serem capazes de escalarem um pico. Já os algoritmos genéticos não têm necessidade de todas estas informações auxiliares: AGs são cegos. Para realizar uma busca efetiva de estruturas melhores, eles necessitam apenas de valores da função objetivo associados com *strings* individuais. Esta característica faz dos algoritmos genéticos um método mais robusto do que vários esquemas de busca (GOLDBERG, 1989).

Contrariamente a vários métodos de otimização, os algoritmos genéticos utilizam regras de transição probabilísticas para guiar suas buscas. O uso da probabilidade pelos algoritmos genéticos não deve sugerir que sejam um método de busca aleatório, os algoritmos genéticos utilizam a escolha aleatória como ferramenta para guiar uma busca através de regiões no espaço de busca com provável melhoria. Algoritmos genéticos frequentemente fornecem excelentes resultados quando aplicados em complexos problemas de otimização, onde outros métodos não seriam aplicáveis ou seriam insatisfatórios (BACK *et al.*, 1997).

MAZZUCCO *et al.* (1998) utilizaram algoritmos genéticos no ajuste de um controlador PID. A estratégia adotada para encontrar os parâmetros ( $K_c$ : ganho do controlador,  $T_i$ : tempo integrativo,  $T_d$ : tempo derivativo) ótimos para o controlador foi baseada na minimização da somatória do erro quadrático entre o “*set point*” e a saída do sistema. A aplicação de algoritmos genéticos para o ajuste do controlador PID provou ser muito eficiente, produzindo bons parâmetros. Considerando que as técnicas clássicas necessitam da resposta do sistema em malha aberta para projetar os parâmetros do controlador PID e que esta resposta permite que se modele o sistema, a aplicação de algoritmos genéticos sempre pode ser utilizada onde uma técnica clássica o seria.

#### 2.6.4 Um Algoritmo Genético Simples

Um algoritmo genético simples, como o *Simple Genetic Algorithm (SGA)* proposto por GOLDBERG (1989), que utiliza codificação binária, envolve apenas mecanismos de cópia e combinação de *strings*. A simplicidade de operação e sua potencialidade são as duas principais atrações dos algoritmos genéticos.

No algoritmo genético é criada uma população de indivíduos (*strings*) onde cada bit é definido aleatoriamente. Abaixo temos um exemplo de uma população de quatro indivíduos de cinco bits, onde cada bit foi tirado na moeda, sendo cara igual a um e coroa igual a zero:

01101

11000

01000

10011

Para a geração de sucessivas populações a partir da inicial, as quais serão melhores com o passar do tempo, o algoritmo genético utiliza três operadores que apresentam bons resultados para vários problemas práticos, sendo eles os operadores de seleção, *crossover* e mutação.

Seleção é o processo pelo qual as *strings* individuais são copiadas de acordo com a função *fitness*, que é diretamente relacionada ao valor da função objetivo. A função *fitness* pode ser entendida como uma medida de aproveitamento, utilidade ou melhoria que queremos maximizar. Copiar *strings* de acordo com o valor do *fitness* significa que *strings* com valores maiores têm maior probabilidade de contribuir com um ou mais descendentes na próxima geração. Este operador é, na verdade, uma versão artificial da seleção natural de Darwin. Na natureza, o *fitness* de uma criatura é determinado pela habilidade que esta tem de sobreviver a predadores, doenças e outros obstáculos para se tornar adulto e se reproduzir. Em algoritmos genéticos, a função *fitness* é o árbitro final entre a vida e a morte das *strings* (indivíduos). O operador de seleção utilizado no *SGA* é a *rolleta*, que atribui para cada indivíduo da população, uma probabilidade de seleção proporcional ao valor do seu *fitness*, isto é feito calculando-se o somatório do *fitness* de toda a população e efetuando-se uma normalização. A *rolleta* só seleciona um indivíduo por vez, este operador deve ser aplicado um número de vezes igual ao número de indivíduos. Devido à natureza estocástica da *rolleta*, os elementos mais adaptados da

população nem sempre serão selecionados, no entanto, é mais provável que o sejam (CLAUMANN, 1999). No *SGA* é utilizada a amostragem estocástica com reposição, ou seja, os indivíduos de uma população podem ser selecionados mais de uma vez em uma geração.

O operador *crossover* funciona de forma semelhante ao encontrado na natureza. Quando duas *strings* são escolhidas para reprodução, o *crossover* irá escolher aleatoriamente qual a parte do código de uma *string* que se misturará com o código de outra, ou seja, o *crossover* divide o código de duas *strings* e junta a parte de uma *string* com a parte de outra, formando uma nova *string* (indivíduo filho) que manterá características genéticas das *strings* paternas. No *SGA* é utilizado o *crossover* de ponto simples, que seleciona aleatoriamente apenas uma posição do código de uma *string* onde será realizada a troca de códigos.

O operador mutação é um operador secundário no algoritmo genético, sua função é garantir que não se perca uma informação genética importante com as sucessivas reproduções. A mutação garante uma inovação na população, escolhendo aleatoriamente indivíduos filhos e trocando aleatoriamente informações no código genético deste indivíduo, podendo gerar um novo indivíduo que tenha um valor do *fitness* pior ou melhor que as *strings* paternas.

Existe também o operador de elitismo, que é utilizado em muitos casos para prevenir que um excelente indivíduo de uma certa população seja perdido devido ao caráter estocástico do método. Este operador repassa diretamente para a próxima geração um certo número dos melhores indivíduos da população atual, sem que estes sofram *crossover* ou mutação. Normalmente são repassados em torno de 5 a 10% da população.

Outro operador importante é o escalonamento, que tem por função manter a competição entre os indivíduos de uma população em níveis aceitáveis. Este operador impede que a diferença do *fitness* entre os indivíduos de uma população fique muito grande ou muito pequena. No primeiro caso podem aparecer super-indivíduos que, por terem uma grande probabilidade de serem escolhidos pelo método da *rolleta*, podem assumir uma significativa proporção da população em poucas gerações, o que pode levar a uma convergência prematura. No segundo caso, o *fitness* do pior, médio e do melhor indivíduo podem estar muito próximos, fazendo com que toda a população tenha a mesma probabilidade de passar suas informações às gerações futuras. Em ambos os casos, o escalonamento de *fitness* pode melhorar o desempenho do algoritmo genético.

Após a criação da nova população, com o uso dos operadores acima descritos, o algoritmo reinicia todo o processo de forma iterativa. Os novos indivíduos terão sua função objetivo avaliada, e os mais adaptados terão maior probabilidade de se combinarem. Portanto, os

filhos herdarão as características predominantes destas soluções na maior parte dos casos. A cada geração, novos indivíduos contendo melhores soluções que as anteriores, são criados. Desta forma, a população crescerá em direção ao ótimo, ou seja, nascerão indivíduos cuja função *fitness* estará sendo maximizada. Quando a população parar de produzir indivíduos melhores que os da geração anterior, é dito que o algoritmo genético convergiu, e uma solução foi alcançada (GOLDBERG, 1989)..

## 2.7 Descrição do Capim Limão

O capim limão é originário da Ásia, também é conhecido como erva cidreira, capim-de-cheiro, capim-santo, capim-cidreira (FERRUA *et al.*, 1994). O capim limão, ou *lemongrass*, é classificado em dois tipos principais: o *Cymbopogon citratus*, cultivado nas “Índias Ocidentais” (Guatemala, Caribe) e o *Cymbopogon flexuosus*, cultivado nas “Índias Orientais” (Índia, Indonésia). É uma planta da família das gramíneas de crescimento rápido, chegando a 150 centímetros de altura e está ilustrada na Figura 2.4. É utilizado na Índia para tratamento da febre e infecções, e também como erva na culinária da Ásia (CURTIS, 1996).

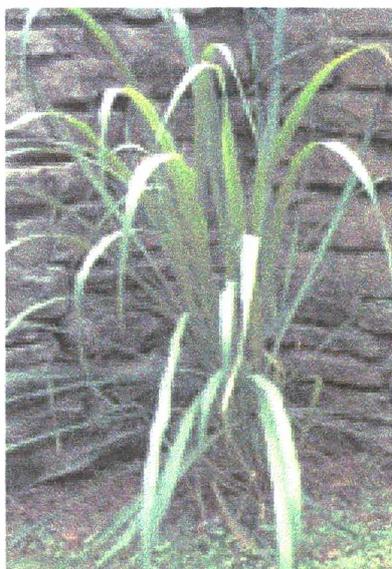


Figura 2.4: Foto do capim limão.

O óleo essencial de capim limão tem um aroma fresco, intensamente doce, cítrico e herbal, com uma coloração de âmbar a amarelo pálido. O óleo não é tóxico e deve ser evitado

seu uso sobre peles hipersensíveis ou machucadas, não devendo ser utilizado em uma concentração maior que 2% (CURTIS, 1996).

O teor de óleo essencial da planta gira em torno de 0,6 a 1,2% (base seca) dependendo da variedade. O citral, perfazendo cerca de 75 a 80% do óleo, é o principal componente, e é a mistura de dois isômeros geométricos, o neral (citral b) e o geranial (citral a) (BHATTACHARYA *et al.*, 1997). O citral é utilizado na produção de  $\beta$ -metil-onona, que é matéria prima da indústria de perfumes, e também na obtenção da vitamina A e do  $\beta$ -caroteno (FERRUA *et al.*, 1994). Outros componentes importantes presentes no óleo são: limoneno, linalool, citronelal, citronelol,  $\beta$ -mirceno e geraniol (FERRUA *et al.*, 1994). A extração tradicional do óleo essencial de capim limão é feita através da hidrodestilação (CURTIS, 1996). Abaixo, na Figura 2.5, estão apresentadas as estruturas químicas de alguns dos compostos discutidos acima.

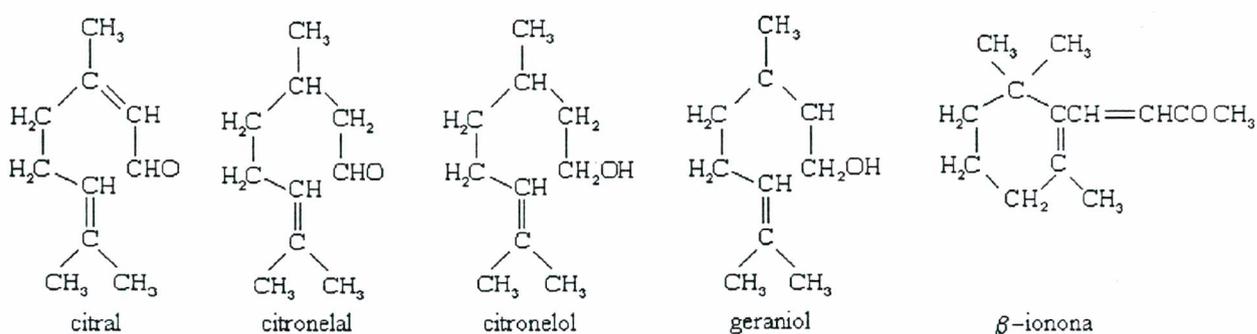


Figura 2.5: Estruturas químicas de alguns componentes do óleo essencial de capim limão.

FERRUA *et al.* (1994) realizaram a extração de óleo essencial de capim limão com CO<sub>2</sub> líquido e obtiveram um rendimento de 0,5% (em massa) em relação aos sólidos totais, com 80% de citral presente no óleo. Acompanharam, também, a variação da porcentagem em massa dos principais componentes do óleo essencial com o tempo de extração e observaram que os componentes com massas moleculares menores e de maior volatilidade foram extraídos no início do processo, e os componentes de maiores massas moleculares foram extraídos em maior quantidade à medida que aumentou o tempo de extração.

No Brasil, o óleo essencial de capim limão é utilizado pelas indústrias de cosméticos, farmacêutica e de alimentos, além de ser bastante consumido pelos praticantes da aromaterapia.

## 3 MATERIAL E MÉTODOS

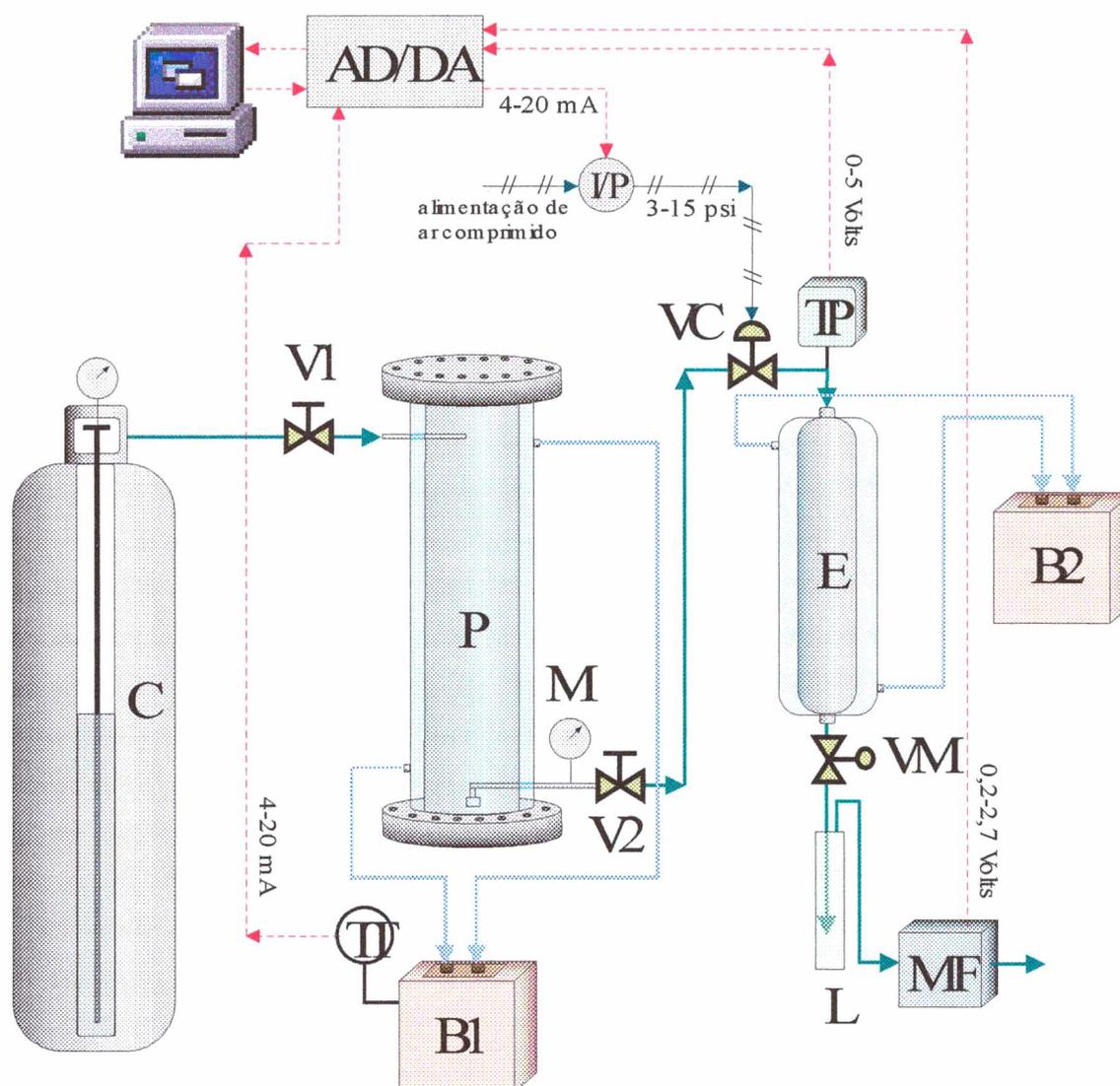
### 3.1 Introdução

Os experimentos de extração a alta pressão do óleo essencial de capim-limão foram realizados em escala laboratorial e piloto. O solvente utilizado foi o dióxido de carbono. Os experimentos foram realizados com o objetivo de avaliar a influência da pressão e da temperatura na qualidade do óleo extraído, obter dados experimentais acerca da cinética de extração e verificar se o modelo matemático suporta uma ampliação de escala.

Este capítulo descreve com detalhes os procedimentos experimentais envolvidos no processo de extração, as análises complementares que auxiliaram a caracterização do óleo essencial, além dos procedimentos utilizados no cálculo de alguns parâmetros importantes para a avaliação e modelagem do processo.

### 3.2 Equipamento para extração a alta pressão

A primeira etapa do presente trabalho consistiu no projeto e montagem do sistema de extração a alta pressão nas dependências do Laboratório de Controle de Processos (LCP), onde foram realizados os experimentos de extração do óleo essencial de capim limão. Procurou-se automatizar ao máximo o sistema de extração, instalando diversos equipamentos eletro-eletrônicos que permitiram a criação e utilização de um *software* de monitoramento e de controle. Os equipamentos para extração a alta pressão estão esquematizados na Figura 3.1.



### Legenda:

- |   |   |
|---|---|
| (C) - Cilindro de CO <sub>2</sub> líquido com sifão | (M) - Manômetro                             |
| (B1) - Banho termocriostático                       | (VM) - Válvula micrométrica                 |
| (B2) - Banho termostático                           | (V1, e V2) - Válvula esfera                 |
| (P) - Tanque pulmão encamisado                      | (VC) - Válvula de controle eletropneumática |
| (E) - Extrator encamisado                           | (L) - Cilindro coletor                      |
| (AD/DA) - Placa analógica/digital-digital/analógica | (MF) - Medidor de fluxo                     |
| (I/P) - Conversor eletro-pneumático                 | (TP) - Transdutor de pressão                |
|   | (TT) - Termopar                             |

Figura 3.1 – Equipamento utilizado para a extração do óleo essencial de capim-limão

Um cilindro (C) contendo dióxido de carbono com 99,9% de pureza (White Martins) e equipado com um sifão (tubo pescador) fornece CO<sub>2</sub> líquido ao tanque pulmão encamisado (P), construído em aço inox 316L (Labsolda, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil). O tanque pulmão, um cilindro com volume interno de 4600 cm<sup>3</sup> e 60 cm de altura, é refrigerado por um banho termocriostático (B1) (Microquímica MQBTC 99-20, precisão de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ), de forma que possa ser carregado com uma grande quantidade de CO<sub>2</sub>. A pressão neste tanque é monitorada por um manômetro analógico (M) (IOPE, 0-250 bar, precisão  $\pm 0,1$  bar). Após devidamente carregado, o tanque pulmão tem sua temperatura controlada por um banho termocriostático (B1) para manter a pressão no tanque pulmão maior que a pressão de trabalho do extrator durante todo o experimento. O extrator cilíndrico (E), encamisado e em aço inox 316L (Suprilab, SP, Brasil), possui volume interno de 1000 cm<sup>3</sup> e 55 cm de altura. Sua temperatura é mantida por um banho termostático (B2) (construído no próprio laboratório de controle de processos) e a pressão é monitorada na entrada do extrator por um transdutor de pressão (TP) (AEP RTP12/BE53R, precisão de  $\pm 0,05$  bar, Modena, Itália) e controlada por uma válvula de controle pneumática (VC) (Badger Meter Modelo 807, EUA). O extrato é coletado em um cilindro coletor (L) na saída do extrator através de uma válvula micrométrica (VM) (Swagelok, SS-21RS4, Ohio, EUA) envolvida por uma fita de aquecimento (Fisatom, modelo 5). A massa de dióxido de carbono utilizada é medida logo após a coleta do extrato por um medidor de fluxo (MF) (Key Instruments, modelo PV005LPM0CC, precisão  $\pm 10$  cm<sup>3</sup>/min, Treviso, PA, EUA). Para as operações de pesagem foi utilizada uma balança eletrônica (Gehaka, modelo BG200, precisão de  $\pm 0,001\text{g}$ ).

### 3.2.1 Escala Piloto

Para a realização das extrações em escala piloto foi alterada a configuração do sistema de extração apresentado na Figura 3.1, o tanque pulmão (P) foi colocado no lugar do extrator (E), que por sua vez foi colocado no lugar do tanque pulmão. Para que fosse possível suprir o sistema com a quantidade de CO<sub>2</sub> necessária, foi utilizado um *booster* (PALM, modelo Maximator Booster DLE 15-1, Rio de Janeiro, Brasil) que pressurizava o CO<sub>2</sub> proveniente do cilindro (C) para a pressão de extração desejada. Nenhum outro equipamento ou *software* foi modificado.

### 3.3 Software para monitoramento e controle do processo de extração a alta pressão

Vários equipamentos presentes no sistema de extração a alta pressão não possuem mostradores analógicos ou digitais, apenas enviam e recebem sinais elétricos. Para monitorar e controlar estes sinais foi desenvolvido no laboratório de controle de processos um *software* para o sistema operacional MS-Windows 95/98 (ver Figura 3.2). A linguagem de programação utilizada foi o OBJECT PASCAL. Este *software* realiza a comunicação com a placa de aquisição de dados analógica-digital-analógica (AD/DA) (Data Translation DT 2812) instalada em um microcomputador (IBM-PC compatível), que por sua vez, faz o interfaceamento com os equipamentos, como apresentado na Tabela 3.1.

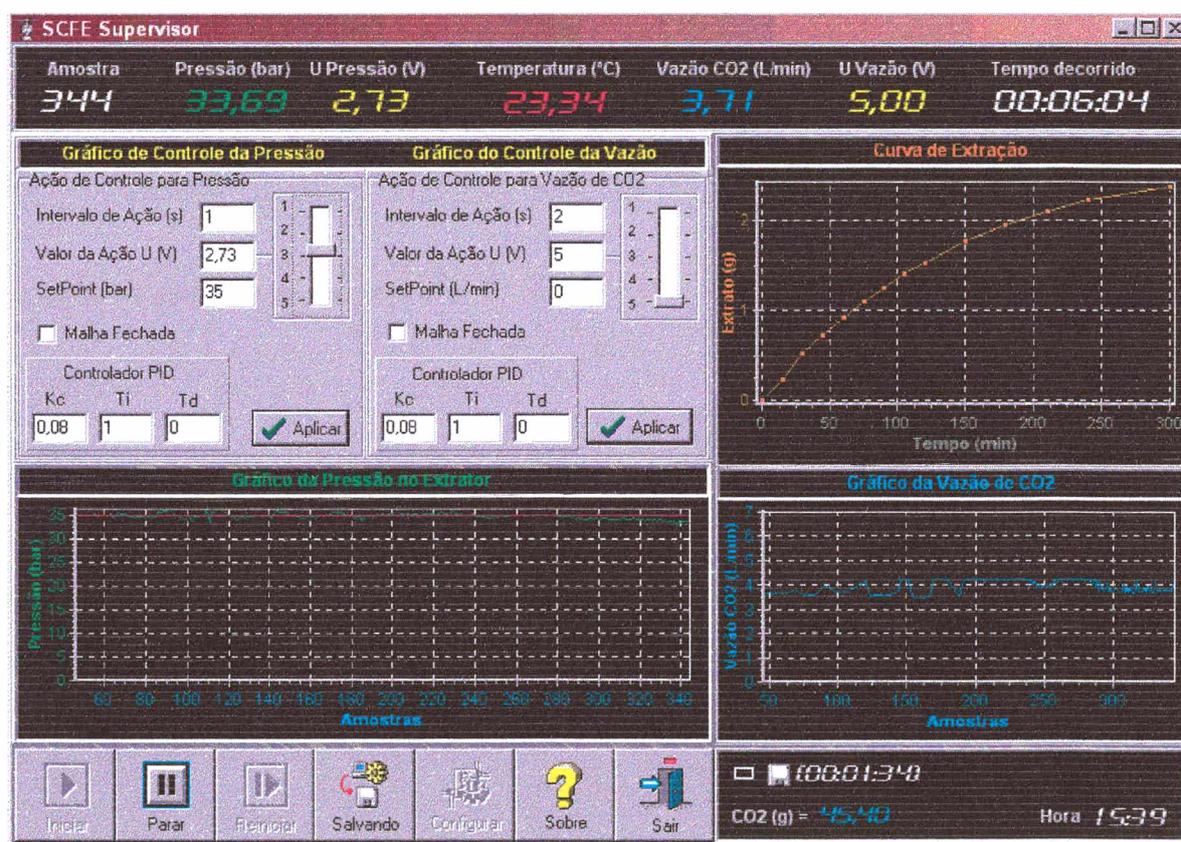


Figura 3.2 - Software de monitoramento e controle do processo de extração a alta pressão

Na Figura 3.2 está apresentada a tela principal do *software* de monitoramento e controle do processo de alta pressão. Na parte superior desta tela estão os valores das variáveis do processo, onde, da esquerda para a direita, temos: número de amostras, pressão dentro do extrator, valor em volts da abertura da válvula pneumática de controle da pressão no extrator

(1 Volt=fechada, 5 Volts=aberta), temperatura da água do banho termostático, vazão de CO<sub>2</sub> na saída do cilindro coletor, valor em volts da abertura da válvula pneumática de controle da vazão de CO<sub>2</sub> (não utilizado) e tempo decorrido de extração. Logo abaixo, a esquerda, estão os quadros de configuração do controle da pressão e da vazão, um duplo clique sobre estes quadros altera para o gráfico do valor da abertura da válvula em função do número de amostras. Logo ao lado está a curva de extração, que era construída a medida que eram tiradas e pesadas as amostras. Abaixo e a esquerda, está o gráfico da pressão no extrator em função do número de amostras e ao lado o gráfico da vazão de CO<sub>2</sub> também em função do número de amostras. Na base da tela, a esquerda, estão os botões de controle do software e ao lado uma pequena tela preta com são mostrados o funcionamento do salvamento de dados, a massa de CO<sub>2</sub> utilizada e a hora local.

Tabela 3.1 – Sinais de entrada e saída dos equipamentos utilizados.

Equipamento	Sinal de saída	Sinal de entrada
Termopar do banho termostático (B)	4-20 mA	-----
Transdutor de pressão (G)	0-5 Volts	-----
Medidor de fluxo (K)	0,2-2,7 Volts	-----
Transdutor eletropneumático da válvula de controle pneumática (H)	-----	4-20 mA

As variáveis monitoradas e controladas pelo *software* são:

- Temperatura da água de aquecimento na camisa do tanque pulmão, através de envio de sinal do termopar (TT) do banho termostático (B1). A temperatura da água na camisa do tanque pulmão é de grande importância para o controle de sua pressão.
- Fluxo de CO<sub>2</sub> na saída do extrator, através do envio de sinal do medidor de fluxo (MF). Este fluxo foi mantido constante durante toda a extração através da válvula micrométrica (VM).
- Pressão no extrator através de um transdutor de pressão (PT). O sinal do transdutor de pressão foi utilizado por um controlador PID que manipulava a abertura da válvula de controle (VC), mantendo a pressão no extrator em um determinado *setpoint*. Um controlador PID na forma da velocidade foi utilizado e os valores de seus parâmetros Kc, Ti e Td, apresentados na Tabela 3.2, foram ajustados heurísticamente de acordo com o comportamento do sistema.

Tabela 3.2: Valores dos parâmetros do controlador PID.

Kc (bar/Volt)	Ti (s)	Td (s)
0,1	1	0

### 3.4 Software de simulação de processos de extração com CO<sub>2</sub> e de ajuste de parâmetros com algoritmos genéticos

Para realizar as simulações do processo de extração com CO<sub>2</sub> denso, utilizando-se o modelo matemático e o ajuste de parâmetros deste modelo com algoritmos genéticos, foi desenvolvido um *software* para o sistema operacional MS-Windows 95/98. A linguagem de programação utilizada foi o OBJECT PASCAL. Os dados do processo, os dados experimentais e os valores dos parâmetros do algoritmo genético (Capítulo 5) são fornecidos ao *software* pelo usuário. Na Figura 3.3 está apresentada a tela principal desse *software*.

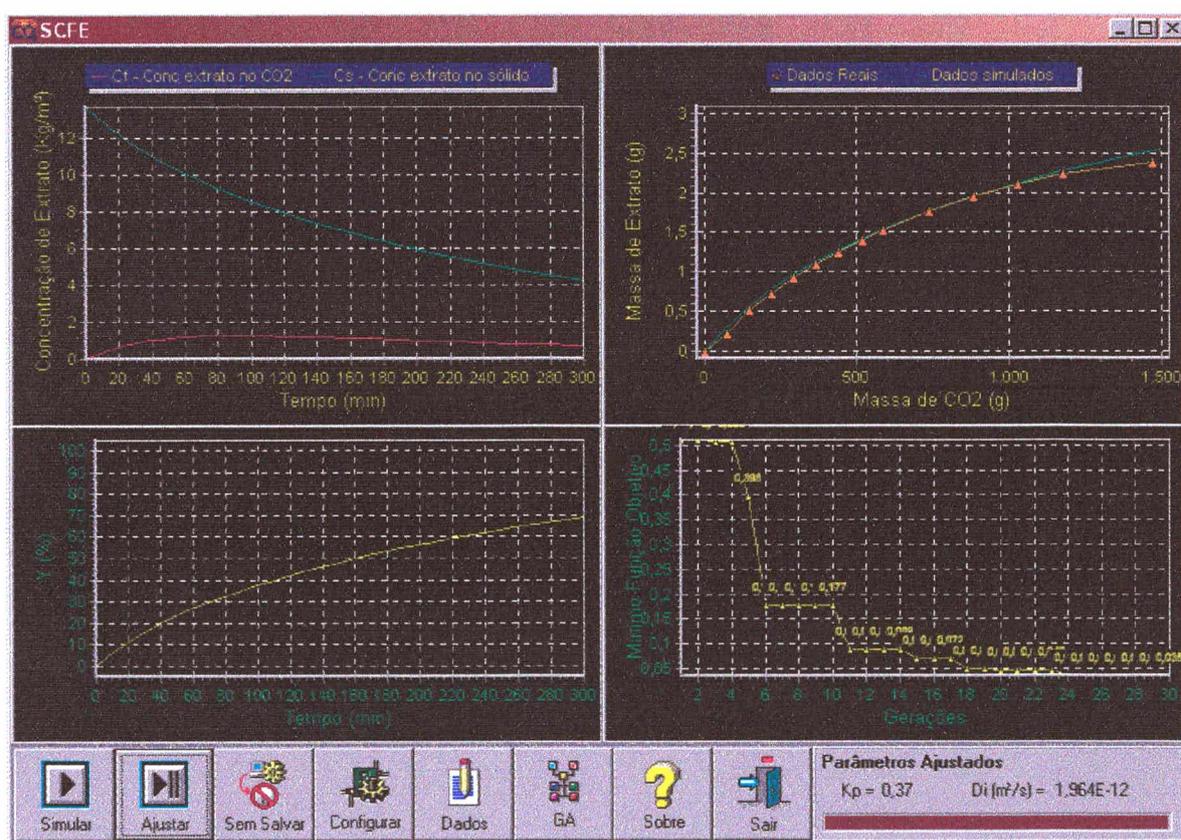


Figura 3.3 - Software de simulação de processos de extração com CO<sub>2</sub> e de ajuste de parâmetros com algoritmos genéticos

Os resultados são apresentados pelo *software* através de quatro gráficos. Na Figura 3.3 da esquerda para a direita e de cima para baixo, estes gráficos exibem, respectivamente, a concentração de extrato nas fases fluida e sólida pelo tempo de extração, a massa de extrato pela massa de CO<sub>2</sub> utilizada, o rendimento de extrato pelo tempo de extração e finalmente o valor da função objetivo em função do número de gerações. Os valores dos parâmetros  $K_p$  (coeficiente volumétrico de partição) e  $D_i$  (coeficiente de difusão interna) ajustados pelo algoritmo genético estão apresentados na base direita da tela.

### 3.5 Procedimento experimental de extração a alta pressão

#### 3.5.1 Preparo da matéria-prima

Capim-limão de uma mesma origem (C.M. Marques e Cia. Ltda., Londrina, Paraná), foi moído em um moedor doméstico de café (Moulinex Tipo 255.2.00, França) por um determinado e pequeno intervalo de tempo (30 segundos), de forma a não provocar o aquecimento da matéria prima pelo atrito das lâminas, o que causaria perda de óleos voláteis. O capim-limão moído foi peneirado para determinação da espessura média das partículas e, em seguida, colocado dentro do extrator até preencher todo o volume.

#### 3.5.2 Operação do equipamento de extração

A primeira etapa do processo de extração consistia em carregar o tanque pulmão com uma quantidade de CO<sub>2</sub> suficiente para realizar os experimentos. Para isto, o tanque pulmão foi refrigerado até 5°C, mantinha-se aberta a válvula V1 e fechada a válvula V2 até que o tanque pulmão estivesse completamente carregado com CO<sub>2</sub> a 5°C. Fechava-se então a válvula V1 e iniciava-se o aquecimento do tanque pulmão, até que a pressão atingisse 10 bar acima da pressão de extração desejada em cada experimento. Com as válvulas micrométrica (VM) e de controle (VC) abertas, a válvula V2 foi aberta levemente por um período de 1 a 2 minutos, passando CO<sub>2</sub> pelo leito para remoção do ar de dentro do sistema. Fechada a válvula micrométrica e com o

extrator já na temperatura de extração desejada, foi parcialmente aberta a válvula V2 e ativado o controle automático da pressão no extrator através da manipulação da válvula de controle pelo *software* até que fosse atingida a pressão de operação desejada. Nesta pressão foi realizado um período de repouso de 20 a 30 minutos em todos os experimentos, de forma que o CO<sub>2</sub> permanecesse em contato com a matriz sólida e iniciasse a extração do soluto. Após este período de repouso a válvula micrométrica foi aberta, iniciando a retirada de CO<sub>2</sub> com o extrato solubilizado. A vazão de CO<sub>2</sub> foi controlada manualmente através da abertura da válvula micrométrica, com uma variação de  $\pm 0,2$  ml/min.

Em determinados intervalos de tempo, característicos de cada experimento, foi realizada a pesagem do conteúdo do cilindro coletor. Estes intervalos de tempo foram mais curtos no início e aumentavam progressivamente até o final da extração.

Ao final do experimento, fechava-se a válvula V2, desligava-se o controle automático de pressão no extrator e esse era despressurizado lentamente pela válvula micrométrica.

### 3.6 Procedimentos experimentais complementares

#### 3.6.1 Determinação do teor de óleo no capim-limão

O teor de óleo no capim-limão ( $e$ ) foi determinado através da equação (3.1) abaixo:

$$e = \frac{m_o}{m_s} \quad (3.1)$$

onde:  $e$  = teor de óleo (g<sub>óleo</sub>/g<sub>sólido</sub>)

$m_o$  = massa de óleo extraído (g)

$m_s$  = massa de sólidos inicial (g)

### 3.6.2 Determinação da densidade dos sólidos

A densidade da partícula de capim-limão foi determinada a partir do procedimento descrito a seguir.

Uma proveta de 10 ml foi preenchida com 9 ml de álcool comercial, colocada em uma balança e anotado o seu peso, o capim-limão foi então colocado dentro da proveta até que o nível de álcool atingisse a marcação de 10 ml, e o peso final foi anotado. A diferença entre o peso final e o inicial representava a massa de capim-limão adicionada para deslocar o volume em 1 ml.

$$\rho_s = \frac{m_{\text{capim-limão}}}{V_{\text{deslocado}}} \quad (3.2)$$

onde:  $m_{\text{capim-limão}}$  = massa de capim limão (g)

$V_{\text{deslocado}}$  = volume de álcool deslocado (ml)

$\rho_s$  = densidade do sólido (g/ml)

### 3.6.3 Determinação da porosidade do leito

A densidade aparente do material sólido empacotado no leito é uma relação entre a massa de sólido que ocupa certo volume de leito, sem levar em consideração os espaços intraparticulares:

$$\rho_a = \frac{m_s}{V_{\text{leito}}} \quad (3.3)$$

onde:  $m_s$  = massa de sólidos no leito (g)

$V_{\text{leito}}$  = volume ocupado pelo leito de sólidos (cm<sup>3</sup>)

$\rho_a$  = densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)

Com a densidade aparente e a densidade do sólido é possível determinar a porosidade do leite através da equação (3.4), abaixo:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} \quad (3.4)$$

#### 3.6.4 Determinação da geometria e do tamanho médio da partícula

Após a moagem e peneiramento, as partículas de capim-limão foram fotografadas em um microscópio eletrônico de varredura (PHILIPS XL 30, LABMAT/EMC/UFSC, Florianópolis, Brasil). Na Figura 3.4 tem-se a foto de um aglomerado de partículas de capim limão. Observe-se que a estrutura geométrica das partículas é de bastões compridos e irregulares, não podendo ser descritos como cilindros e muito menos como esferas. A Figura 3.5 apresenta uma fotografia de uma partícula de capim limão com uma ampliação de 60× e pode-se constatar que a geometria é a de um paralelepípedo. O comprimento foi determinado pela média das medidas feitas em fotografias com um microscópio eletrônico de varredura em uma quantidade representativa de capim-limão. As outras duas dimensões foram consideradas como sendo idênticas e determinadas através de peneiramento mecânico.

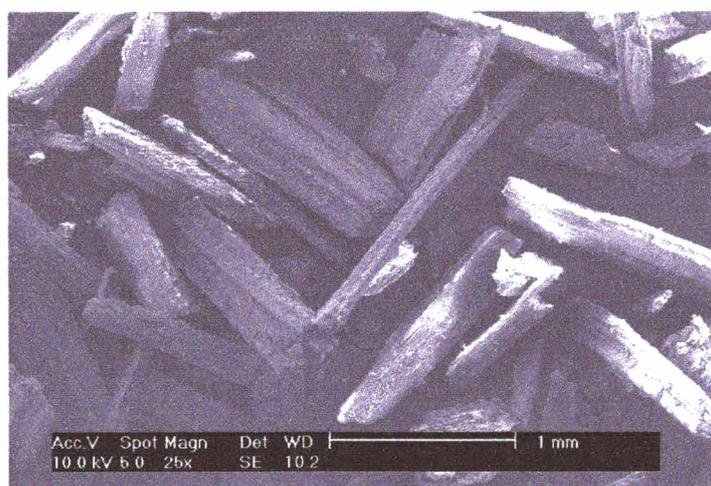


Figura 3.4: Fotografia das partículas de capim limão obtidas por microscópio eletrônico de varredura (ampliação: 25×).

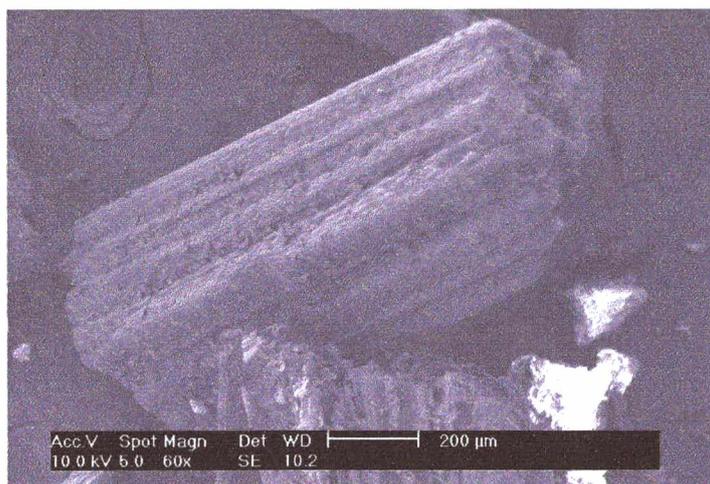


Figura 3.5: Fotografia de uma partícula de capim limão obtida por microscópio eletrônico de varredura (ampliação: 60×).

### 3.6.5 Determinação da composição do extrato

As composições das amostras de extrato coletadas no início e no final de três experimentos foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GCMS). As análises foram realizadas em um equipamento Shimadzu GCMS (Modelo QP2000A, Japão). As condições de operação do cromatógrafo a gás foram as seguintes: temperatura do forno mantida a 50°C por 5 minutos, programada para aumentar até 180°C a uma taxa de 8°C/min, programada para aumentar até 310°C a uma taxa de 12°C/min, e então mantida a 310°C por 10 minutos. A temperatura do injetor foi de 280°C, o detetor foi mantido a 320°C, e a razão de split foi de 1:150. A coluna utilizada foi a CPsil-5CB (50 m × 0.25 mm), e um filme de 0.25 μm de espessura. A identificação dos compostos foi baseada na comparação com espectros de massas encontrados na literatura (NIST 1992).

### 3.7 Procedimentos de cálculo

#### 3.7.1 Determinação da concentração inicial de óleo essencial no sólido

A concentração inicial de óleo essencial no sólido foi calculada pela equação (3.5), abaixo:

$$Cs_0 = e \cdot \rho_s \quad (3.5)$$

onde:  $Cs_0$  = concentração inicial de óleo essencial no sólido ( $\text{g}_{\text{óleo}}/\text{cm}^3_{\text{sólido}}$ )

$e$  = teor de óleo ( $\text{g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{sólido}}$ )

$\rho_s$  = densidade do sólido ( $\text{g/ml}$ )

#### 3.7.2 Determinação do tempo de residência do CO<sub>2</sub> no extrator

A vazão volumétrica de CO<sub>2</sub> foi determinada por um medidor de fluxo na saída do extrator, à temperatura e pressão ambientes. O cálculo da vazão volumétrica de CO<sub>2</sub> nas condições de temperatura e pressão no interior do extrator foi realizada utilizando-se as densidades do gás à condição ambiente e à condição de processo, conforme a equação (3.6), abaixo:

$$Q_{85\text{bar},40^\circ\text{C}} = \frac{Q_{\text{atm}} \times \rho_{\text{CO}_2,\text{atm}}}{\rho_{\text{CO}_2,85\text{bar},40^\circ\text{C}}} \quad (3.6)$$

onde:  $Q_{85\text{bar},40^\circ\text{C}}$  = vazão volumétrica do CO<sub>2</sub> nas condições de extração ( $\text{m}^3/\text{s}$ )

$Q_{\text{atm}}$  = vazão volumétrica do CO<sub>2</sub> nas condições ambientes ( $\text{m}^3/\text{s}$ )

$\rho_{\text{CO}_2,\text{atm}}$  = massa específica do CO<sub>2</sub> nas condições ambientes ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$\rho_{\text{CO}_2,85\text{bar},40^\circ\text{C}}$  = massa específica do CO<sub>2</sub> nas condições de extração ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

Para calcular a velocidade superficial do solvente nas condições de processo, a vazão obtida pela equação (3.6) foi dividida pela seção transversal do extrator:

$$u = \frac{Q_{85bar,40^{\circ}C}}{\frac{\pi \cdot d^2}{4}} \quad (3.7)$$

onde:  $u$  = velocidade superficial do CO<sub>2</sub> (m/s)

$d$  = diâmetro do extrator (m)

A velocidade intersticial foi obtida pela razão entre a velocidade superficial e a porosidade do leito (equação (3.8)):

$$v = \frac{u}{\varepsilon} \quad (3.8)$$

onde:  $v$  = velocidade intersticial do solvente no leito (m/s)

$\varepsilon$  = porosidade do leito

Dividindo-se a altura do leito de sólidos pela velocidade intersticial, obtém-se o tempo de residência do CO<sub>2</sub> no extrator:

$$\tau = \frac{L}{v} \quad (3.9)$$

onde:  $\tau$  = tempo de residência do CO<sub>2</sub> no extrator (s)

$L$  = comprimento do leito (m)

#### 4 MODELO MATEMÁTICO

A literatura botânica indica que os óleos essenciais estão localizados principalmente dentro das células vegetais, em estruturas chamadas vacúolos. A quebra destas células causada pelo processo de moagem expõe uma pequena fração deste óleo à superfície das mesmas. Para plantas com baixa concentração de óleo essencial, esta fração de óleo é insignificante, e a extração é controlada, principalmente, pela resistência interna à transferência de massa (REVERCHON, 1996). Por esta razão é desprezada a resistência externa a transferência de massa na construção do modelo empregado.

O modelo matemático foi desenvolvido baseado na hipótese de que o fluxo e a densidade do solvente são constantes ao longo do leito, a dispersão axial é desprezível e o óleo essencial é considerado um composto pseudo-puro. O balanço de massa sobre um volume de controle infinitesimal do extrator pode ser escrito como um sistema de duas equações diferenciais parciais. A equação (4.1) representa o balanço de massa do extrato na fase fluida e a equação (4.2) representa o balanço de massa do extrato na fase sólida.

Balanço de massa do extrato na fase fluida

$$uV \frac{\partial C_f}{\partial h} + (1 - \varepsilon)V \frac{\partial C_s}{\partial t} + \varepsilon V \frac{\partial C_f}{\partial t} = 0 \quad (4.1)$$

Balanço de massa do extrato na fase sólida

$$V(1 - \varepsilon) \frac{\partial C_s}{\partial t} = -A_p K (C_s - C_s^*) \quad (4.2)$$

As condições iniciais (ci) e condições de contorno (cc) são apresentadas abaixo:

$$\text{ci: } t = 0, C_f = 0 \text{ e } C_s = C_{s0} \quad (4.3)$$

$$\text{cc: } h = 0, C_f(0, t) = 0$$

onde:  $A_p$  é a área superficial total da partícula ( $m^2$ ),  $C_f$  é a concentração de extrato na fase fluida ( $kg/m^3$ ),  $C_s$  é a concentração de extrato na fase sólida ( $kg/m^3$ ),  $C_{s0}$  é a concentração inicial de extrato na fase sólida ( $kg/m^3$ ),  $C_s^*$  é a concentração de equilíbrio do extrato na interface sólido-fluido ( $kg/m^3$ ),  $h$  é a altura do leito na coordenada  $z$  (m),  $K$  é o coeficiente interno de transferência de massa (m/s),  $u$  é a velocidade superficial (m/s),  $V$  é o volume do extrator e  $\varepsilon$  é a porosidade do leito.

Os balanços de massa do extrato para a fase fluida e para a fase sólida podem ser resolvidos se a relação de equilíbrio para  $C_s^*$  for conhecida. Uma relação linear é utilizada com base em um grande número de dados experimentais de equilíbrio de fase (REVERCHON 1996):

$$C_f = K_p C_s^* \quad (4.4)$$

onde  $K_p$  é o coeficiente volumétrico de partição do extrato no equilíbrio entre a fase sólida e a fase fluída.

Rearranjando a equação (4.2) tem-se:

$$\left[ \frac{V(1-\varepsilon)}{A_p K} \right] \frac{\partial C_s}{\partial t} = -(C_s - C_s^*) \quad (4.5)$$

O grupo  $\left[ \frac{V(1-\varepsilon)}{A_p K} \right]$  depende da geometria da partícula através do termo  $A_p K$ , e a porosidade é

supostamente constante ao longo do leito. Este grupo é dimensionalmente igual a 's'.

Pode-se, então, definir:

$$t_i = \left[ \frac{V(1-\varepsilon)}{A_p K} \right] \quad (4.6)$$

Onde  $t_i$  é o tempo de difusão interna, característico do processo de extração.

Logo pode-se escrever a equação (4.5) como:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -\frac{1}{t_i} (C_s - C_s^*) \quad (4.7)$$

VILLERMAUX (1987) mostrou uma equivalência entre o tempo de difusão interna e o coeficiente de difusão interna  $D_i$  para diferentes geometrias de partícula, propondo a seguinte relação:

$$t_i = \mu \frac{\ell^2}{D_i} \quad (4.8)$$

sendo:

$$\ell = \frac{V_p}{A_p} \quad (4.9)$$

onde  $\ell$  é a dimensão característica da partícula,  $V_p$  é o volume da partícula ( $m^3$ ) e  $\mu$  é um coeficiente dependente da geometria da partícula. Para geometria de partículas planas  $\mu = 1/3$ .

Para resolver os balanços de massa, o leito do extrator foi dividido em  $n$  estágios. As composições da fase sólida e da fase fluida foram consideradas uniformes em cada estágio. Desta forma pode-se escrever as equações (4.1) e (4.7) como um sistema de  $2n$  equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{W}{\rho} (C_{f_n} - C_{f_{n-1}}) + (1 - \varepsilon) \frac{V}{n} \frac{dC_{s_n}}{dt} + \varepsilon \frac{V}{n} \frac{dC_{f_n}}{dt} = 0 \quad (4.10)$$

$$\frac{dC_{s_n}}{dt} = -\frac{1}{t_i} (C_{s_n} - C_{s_n}^*) \quad (4.11)$$

Onde as condições iniciais são escritas como:

$$\text{ci: } t = 0, C_{S_n} = C_{S_n}^* \text{ e } C_{f_n} = 0 \quad (4.12)$$

onde  $C_{f_n}$  é a concentração de extrato na fase fluida no estágio  $n$  (kg/m<sup>3</sup>),  $C_{S_n}$  é a concentração de extrato na fase sólida no estágio  $n$  (kg/m<sup>3</sup>),  $C_{S_n}^*$  é a concentração de equilíbrio do extrato na interface sólido-fluido no estágio  $n$  (kg/m<sup>3</sup>) e  $W$  é a vazão mássica de solvente (kg/s).

Quanto maior for o número de estágios ( $n$ ), melhor serão representadas as equações diferenciais parciais (4.1 e 4.7) pelas equações diferenciais ordinárias (4.10 e 4.11). Este sistema de equações diferenciais ordinárias foi resolvido utilizando-se o método de Runge-Kutta de 4<sup>a</sup> ordem.

No caso em que se utiliza  $n = 1$ , assume-se que todo o leito possui a mesma concentração de óleo nas fases sólida e fluidas. Esta é uma das simplificações mais utilizadas na representação dos processos de extração supercrítica (REVERCHON, 1996).

Para a resolução do sistema de equações é necessário conhecer o valor do fator de partição do óleo essencial entre as fases ( $K_p$ ). SPIRO & KANDIAH (1990) realizaram trabalhos com compostos de gengibre (gingerol) e determinaram o valor médio de partição ( $K_m$ ) de 0,29. Estes autores propõe que  $K_m$  pode ser convertido em  $K_p$  através da equação abaixo:

$$K_p = \frac{K_m \rho}{\rho_s} \quad (4.13)$$

onde  $K_m$  é o fator médio de partição de massa,  $\rho$  é a densidade do solvente (kg/m<sup>3</sup>) e  $\rho_s$  é a densidade do sólidos (kg/m<sup>3</sup>).

## 5 AJUSTE DE PARÂMETROS

Como já citado, neste trabalho utilizou-se um método baseado em algoritmos genéticos para estimar os parâmetros  $D_i$  (coeficiente de difusão interna) e o  $K_p$  (coeficiente volumétrico de partição). A escolha deste dois parâmetros a serem ajustados foi devido a inexistência de seus valores na literatura. Utilizou-se o algoritmo SGA, proposto por GOLDBERG (1989) e apresentado na seção 2.6.4, que apresenta a seguinte configuração:

- codificação binária;
- seleção pelo método da roleta;
- amostragem estocástica com reposição;
- *crossover* de ponto simples;
- escalonamento linear;
- elitismo.

Os valores dos parâmetros do algoritmo genético estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Parâmetros do AG

Características	Valor
Número de gerações	30
Número de indivíduos	10
Número de bits por indivíduo	30
Número de parâmetros	2
Número de bits por parâmetro	15
Probabilidade de mutação	0,08
Probabilidade de <i>crossover</i>	0,9
Número de genes	2 ( $K_p$ e $D_i$ )
Faixa de difusividade ( $m^2.s^{-1}$ )	$1 \times 10^{-11} \leq D_i \leq 1 \times 10^{-14}$
Faixa de $K_p$	$0 \leq K_p \leq 1,0$
Taxa de elitismo	30% da população
Escalonamento	Truncamento linear (fator de escala 2)

Os valores utilizados para a probabilidade de mutação e de *crossover* foram sugeridos por GOLDBERG (1989). O número de gerações foi determinado experimentalmente, observando-se a convergência da função objetivo para um valor mínimo.

A busca dos parâmetros  $K_p$  e  $D_i$  ótimos para o melhor ajuste do modelo aos dados experimentais é realizada pelo algoritmo genético através da minimização da função objetivo, que é definida como sendo a somatória do erro quadrático entre os dados experimentais e o modelo matemático. O indivíduo que possuir o menor valor da função objetivo apresentará o melhor ajuste para  $K_p$  e  $D_i$ . Na Figura 5.1, a linha rosa representa o erro entre os dados experimentais e os resultados do modelo.

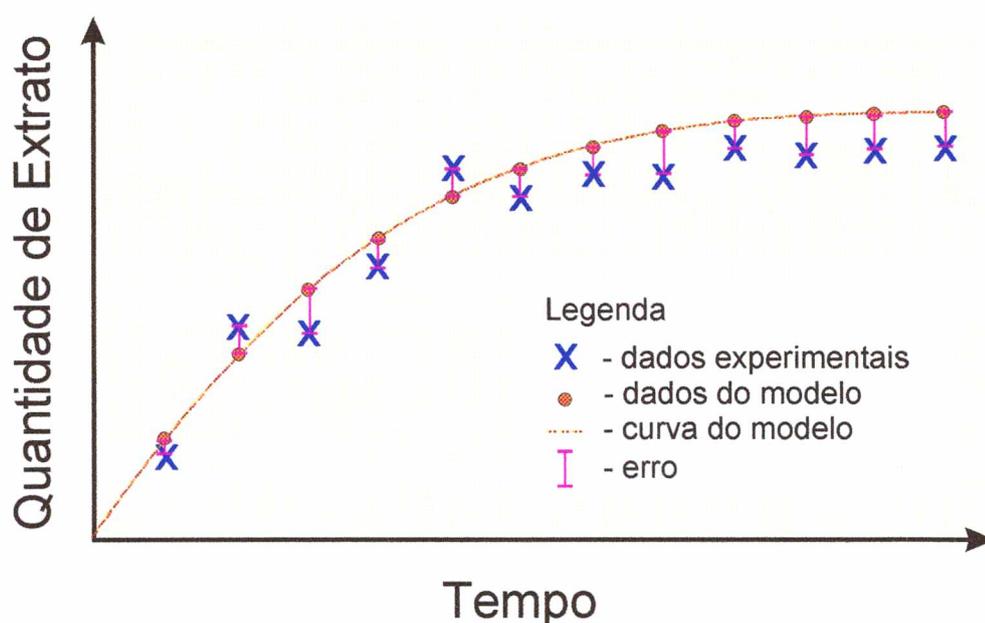


Figura 5.1 – Curva de extração generalizada (imaginária) e o erro entre os dados experimentais e o resultado do modelo

Como discutido na Seção 2.6, os indivíduos com maior valor da função objetivo possuem maior probabilidade de serem selecionados, logo este procedimento resulta em uma maximização. Para resolver problemas de minimização, como o apresentado acima, deve-se multiplicar a função *fitness* por menos um. Esta operação transformará a minimização em uma maximização e não modificará a solução do problema.

O diagrama da Figura 5.2 mostra o fluxo de informações para minimizar a função objetivo utilizando algoritmos genéticos. Inicialmente, uma população de indivíduos é gerada aleatoriamente através da geração de números randômicos pelo microcomputador. Para cada

indivíduo gerado é realizada a simulação com o modelo matemático utilizando os parâmetros deste indivíduo. A função objetivo é então avaliada para este indivíduo, ocorrendo o mesmo para os demais indivíduos da população. Após um número de gerações determinado, o melhor indivíduo da última geração é que irá fornecer os valores ajustados de  $K_p$  e  $D_i$ .

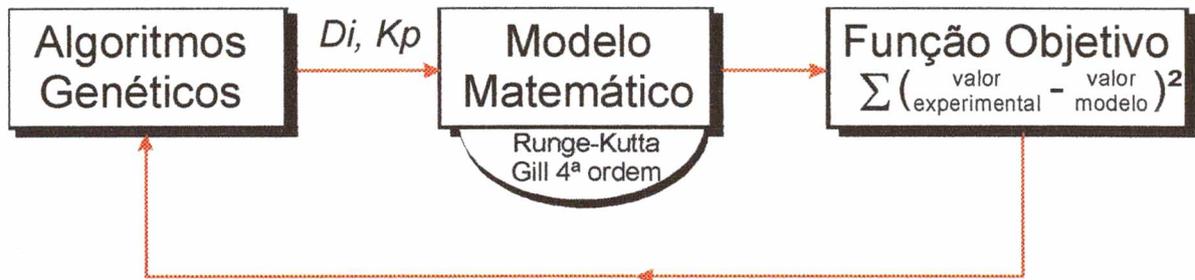


Figura 5.2 – Problema de estimação

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Introdução

Foram utilizadas diferentes condições de pressão e temperatura na extração do óleo essencial de capim-limão, com o objetivo de estudar a influência desses parâmetros na qualidade do óleo obtido. Também variou-se o tamanho das partículas para uma mesma condição de pressão e temperatura consideradas ótimas, estudando a influência deste parâmetro no rendimento e velocidade da extração. O modelo matemático foi aplicado e ajustado com algoritmos genéticos aos dados experimentais. Finalmente foi realizada uma extração em escala piloto para avaliar a eficiência do modelo em prever um *scale-up*.

Este capítulo tem como objetivo apresentar e discutir os resultados dos experimentos de extração e da aplicação do modelo matemático, assim como do ajuste dos parâmetros do modelo aos dados experimentais utilizando algoritmos genéticos.

### 6.2 Resultado das extrações

Inicialmente foram realizadas extrações com três diferentes condições de pressão e temperatura. Desta forma, procurou-se variar a densidade do CO<sub>2</sub> para verificar a influência na seletividade. Sabe-se que o CO<sub>2</sub> líquido apresenta um maior poder de solvatação, dentro da faixa de pressão e temperatura utilizadas neste trabalho, extraíndo o óleo essencial e também compostos mais pesados, como as ceras cuticulares. O CO<sub>2</sub> supercrítico apresenta um menor poder de solvatação, porém é mais seletivo. Determinou-se, através de análises cromatográficas, o teor de óleo essencial e de ceras presentes nos extratos obtidos com diferentes densidades de CO<sub>2</sub>. Na Figura 6.1 e 6.2 são apresentadas curvas de extração do óleo essencial obtidas para uma granulometria de 28 a 48 mesh e uma massa inicial de sólidos de 164, 174 e 216 g. São representados, graficamente, o rendimento de óleo essencial (massa de óleo essencial extraída por massa inicial de sólido) pela taxa específica de solvente (massa de solvente utilizado por massa de sólidos) e pelo tempo de extração. As vazões indicadas são para 1 atm e 25°C.

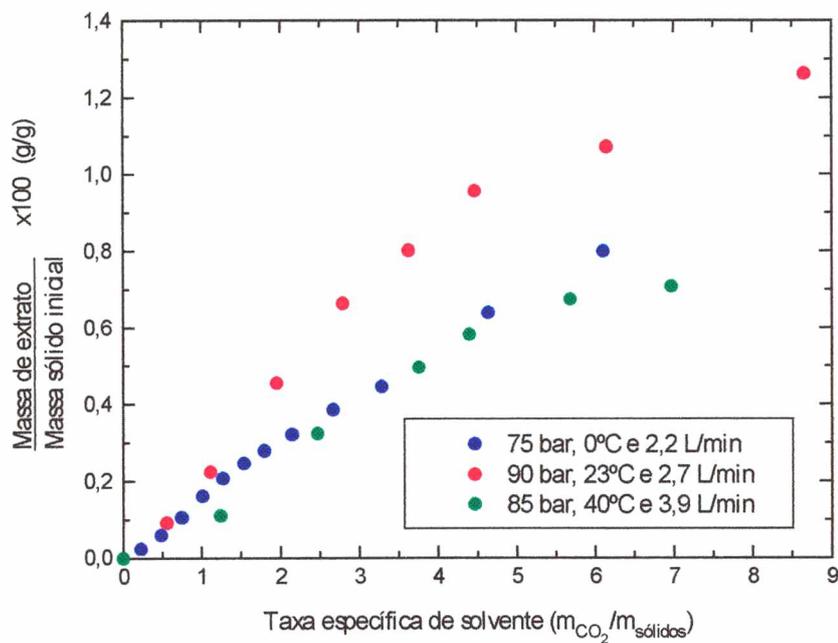


Figura 6.1 – Rendimento de óleo essencial pela taxa específica de solvente para partículas de 28-48 mesh.

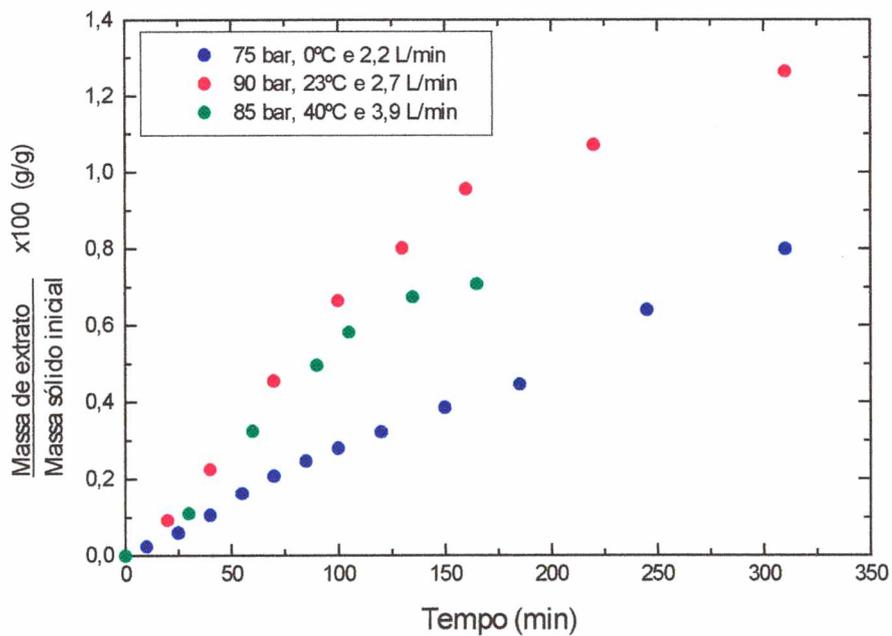


Figura 6.2 – Curvas de extração por tempo para partículas de 28-48 mesh.

As densidades do CO<sub>2</sub> para as diferentes condições de pressão e temperatura utilizadas foram: 0,96 g/ml para 75 bar e 0°C; 0,84 g/ml para 90 bar e 23°C e 0,5 g/ml para 85 bar e 40°C. Analisando-se as figuras 6.1 e 6.2 pode-se observar que as extrações com CO<sub>2</sub> líquido apresentaram, aparentemente, um maior rendimento em relação a extração com CO<sub>2</sub> supercrítico. Porém, como apresentado na tabela 6.2, o CO<sub>2</sub> líquido extraiu as ceras juntamente com o óleo essencial, resultando em uma maior massa total de extrato. A comparação entre os experimentos deveria ser feita em termos de massa de óleo essencial, para evitar a interferência das ceras na interpretação dos resultados. Observa-se que a extração com CO<sub>2</sub> líquido a 75 bar e 0°C foi a mais lenta, mesmo sendo aquela que possui a maior densidade do CO<sub>2</sub>, isto pode ser explicado pela baixa temperatura que consequentemente solidifica as ceras e diminui a sua solubilidade no CO<sub>2</sub>, além de baixar a pressão de vapor do óleo essencial, dificultando a extração destes compostos. Já a extração a 90 bar e 23°C, que possui uma densidade um pouco menor e uma temperatura mais elevada, apresentou a maior taxa de extração dos três experimentos. Como as condições de pressão e temperatura foram diferentes em cada experimento, fica difícil realizar um estudo sobre a influência da vazão de CO<sub>2</sub> na velocidade da extração.

A Figura 6.3 apresenta o cromatograma do extrato de capim-limão obtido durante o etapa inicial (primeiros 30 minutos) de extração com CO<sub>2</sub> líquido a 75 bar e 0°C.

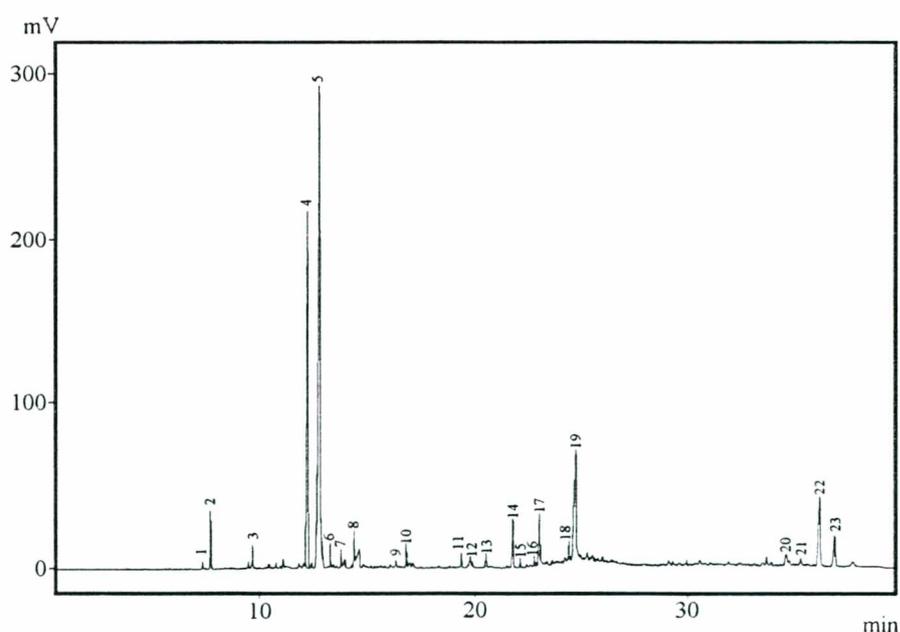


Figura 6.3 – Cromatograma do extrato de capim-limão obtido com CO<sub>2</sub> líquido a 75 bar e 0°C durante a etapa inicial de extração.

Na Tabela 6.1 estão apresentados os compostos identificados e não identificados do cromatograma apresentado na Figura 6.3.

Tabela 6.1 – Identificação dos compostos relacionados às análises de cromatografia gasosa do extrato de capim limão obtido com CO<sub>2</sub> líquido a 75 bar e 0°C.

Número do Pico	Tempo de retenção (min)	Identificação
1	7,27	6-methyl hept-5-en-2-one
2	7,65	Myrceno
3	9,66	Linalool
4	12,25	Neral (Z-citral)
5	12,83	Geranial (E-citral)
6	13,27	2-decanone
7	13,76	Compostos voláteis
8	14,38	Compostos voláteis
9	16,30	2-tridecanone
10	16,80	Compostos voláteis
11	19,34	Sesquiterpeno
12	19,77	Sesquiterpeno
13	20,51	Sesquiterpeno
14	21,79	Compostos pesados
15	22,13	Ceras cuticulares
16	22,81	Sesquiterpeno
17	23,06	Compostos pesados
18	24,42	Sesquiterpeno
19	24,75	Ceras cuticulares
20	34,63	Ceras cuticulares
21	35,32	Ceras cuticulares
22	36,23	Ceras cuticulares
23	36,95	Ceras cuticulares

Na tabela 6.2 estão apresentadas as composições relativas (% da área) dos compostos voláteis, sesquiterpenos, ceras cuticulares e compostos pesados não identificados para diferentes condições de extração com CO<sub>2</sub>. As análises foram feitas com amostras coletadas durante a primeira hora de extração (etapa inicial) e durante duas a três horas de extração (etapa final).

Tabela 6.2 – Composição média dos extratos obtidos sob diferentes condições de operação e em diferentes etapas da extração.

Condições de extração	Área (%)			
	Compostos voláteis	Sesquiterpenos	Ceras cuticulares	Compostos pesados não identificáveis
75 bar, 0 °C - etapa inicial	77,20	2,50	15,70	4,60
75 bar, 0 °C - etapa final	68,73	2,36	24,0	4,91
90 bar, 23 °C - etapa inicial	87,82	1,16	9,75	1,27
90 bar, 23 °C - etapa final	59,35	1,49	33,91	5,25
85 bar, 40 °C - etapa inicial	99,90	0,10	não detectado	não detectado
85 bar, 40 °C - etapa final	98,68	0,69	0,43	0,20

Conforme pode ser verificado pela Tabela 6.2, para todas as condições de pressão e temperatura empregadas, a extração de compostos voláteis foi preferencial no começo do processo de extração. As ceras cuticulares e os compostos pesados estavam presentes em maior quantidade na última etapa de extração. A composição dos extratos produzidos com CO<sub>2</sub> líquido e supercrítico foi bastante diferente. Os extratos produzidos com CO<sub>2</sub> supercrítico apresentaram um baixo nível de ceras cuticulares, compostos pesados e sesquiterpenos, apresentando uma coloração amarelo clara. Ceras cuticulares e compostos pesados não foram detectados durante a etapa inicial de extração, e contribuíram em menos de 1% na composição das amostras coletadas na etapa final. Os extratos obtidos com CO<sub>2</sub> líquido apresentaram um conteúdo maior de ceras, compostos pesados e sesquiterpenos logo na etapa inicial de extração, e o extrato apresentou-se mais viscoso e com uma coloração marrom. Este comportamento foi observado por outros pesquisadores, como apresentado na Seção 2.4. As condições de pressão e temperatura, 85 bar e 40°C respectivamente, foram consideradas melhores para a extração do óleo essencial de capim-limão devido ao menor teor de ceras e compostos pesados nos extratos. Estes valores estão dentro das faixas ótimas de pressão e temperatura, 80 a 100 bar e 40 a 50°C, respectivamente, encontradas por REVERCHON *et al.* (1993) para a extração de óleo essencial de alfavaca, alecrim e orégano.

Após constatado que o óleo essencial de capim-limão extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico é qualitativamente melhor que o extraído com CO<sub>2</sub> líquido, foram realizadas extrações adicionais com CO<sub>2</sub> supercrítico a 85 bar e 40°C. Nestas extrações as partículas foram separadas em faixas

mais estreitas de granulometria. Os comprimentos médios de cada faixa foram: 1,8, 2,5 e 2,9 mm, sendo a espessura média fixada em 0,7 mm. Na Tabela 6.3 estão apresentados os parâmetros do processo para cada tamanho médio de partícula.

Tabela 6.3 – Características dos experimentos com CO<sub>2</sub> supercrítico a 85 bar e 40°C

Parâmetros	Experimento		
	1,8	2,5	2,9
Tamanho da partícula (mm)	1,8	2,5	2,9
Porosidade	0,82	0,82	0,73
Vazão de solvente (kg/h)	0,27	0,414	0,3
Massa inicial de sólidos (g)	195,26	195,19	308,715
Volume do extrator (cm <sup>3</sup> )	1000	1000	1000

Nas Figuras 6.4 e 6.5 estão apresentadas as curvas de extração obtidas para os diferentes tamanhos de partículas utilizados. A Figura 6.4 apresenta o rendimento de extrato em função da taxa específica de solvente. A Figura 6.5 apresenta o rendimento de extrato em função do tempo de extração.

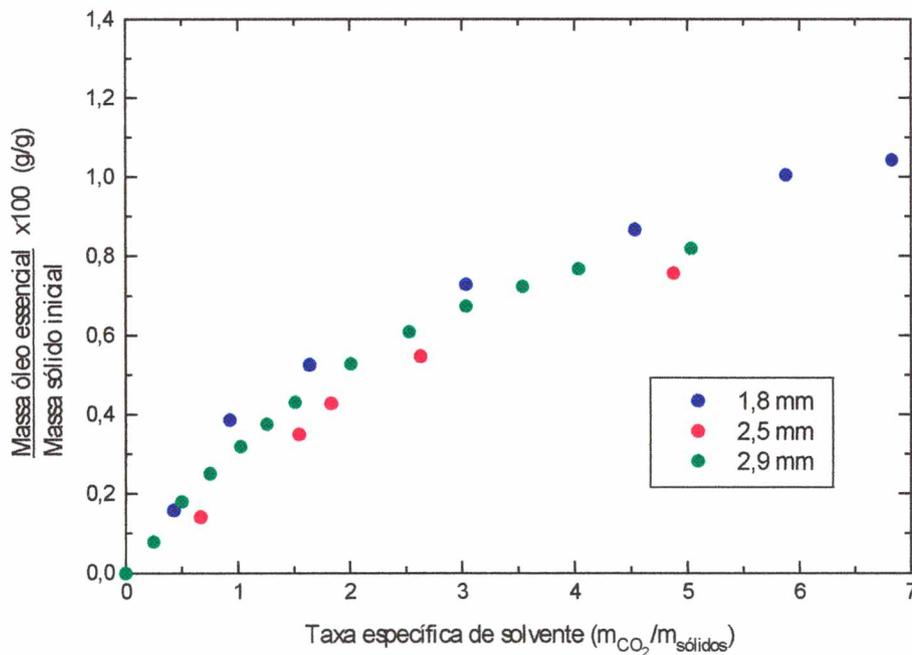


Figura 6.4 – Rendimento de óleo essencial em função da taxa específica de solvente para diferentes tamanhos médios de partícula.

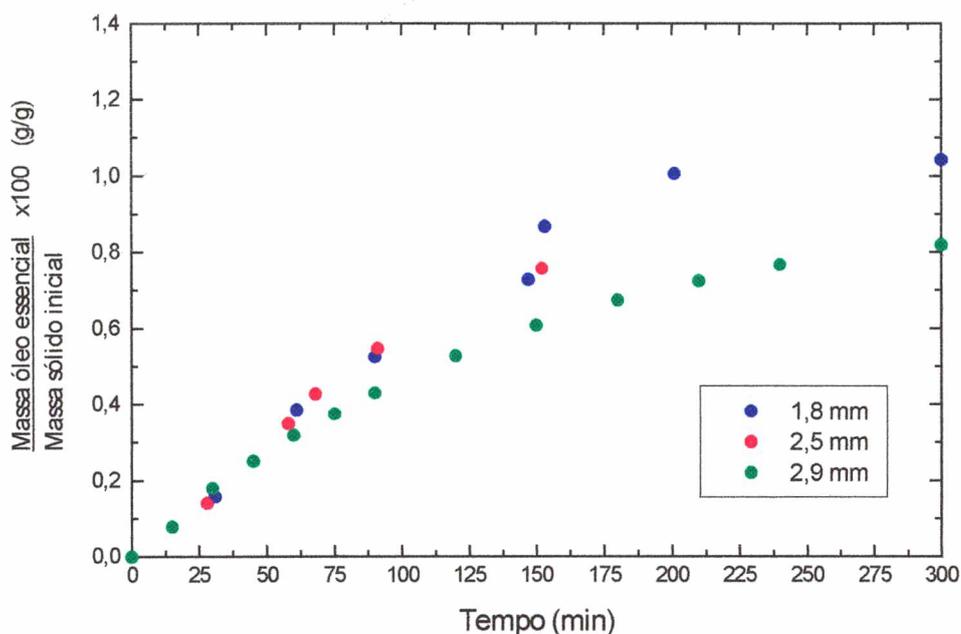


Figura 6.5 –Curvas de extração por tempo para diferentes tamanhos médios de partícula.

Observa-se na Figura 6.4, que as curvas de extração estão muito próximas umas das outras, esta semelhança de comportamento pode ser explicada pela pequena diferença existente entre os tamanhos de partícula utilizados, além de que o menor tamanho de partícula utilizado (1,8 mm) pode ser considerado grande quando comparado aos tamanhos de partícula geralmente utilizados nos trabalhos de outros pesquisadores (na ordem de 0,25 a 0,5 mm). Porém, é perceptível que a curva de extração para o tamanho de partícula de 2,5 mm ficou abaixo das outras duas curvas, para esta situação foi utilizada uma vazão maior (0,414 kg/h), o que resultou em uma menor quantidade de óleo essencial na saída do extrator. Como a extração é controlada pela resistência interna à transferência de massa, o aumento na vazão do fluido supercrítico não proporciona um aumento da massa de óleo extraído por massa de CO<sub>2</sub> utilizado. Ou seja, o aumento da vazão diminui o tempo de residência do CO<sub>2</sub> no extrator, reduzindo portanto a concentração de óleo essencial na fase fluida. REVERCHON (1996) observou que a vazão de solvente não exerceu influência sobre a taxa de extração do óleo essencial de sálvia com CO<sub>2</sub> supercrítico, mas o aumento da vazão provocou uma diminuição na quantidade de óleo na saída do extrator, confirmando que o processo é controlado pela resistência interna à transferência de massa e que o rendimento da extração está relacionado, para um mesmo tamanho de partícula, ao tempo de extração.

Na Figura 6.5, observa-se que a diminuição no tamanho da partícula expõe o óleo essencial ao solvente, aumentando a taxa de extração com a evolução da extração. Na etapa inicial (75 minutos) as curvas de extração se sobrepõem, mas a medida que segue a extração estas se afastam. No início da extração, provavelmente, é extraído o óleo essencial que fica exposto devido à quebra das estruturas vegetais pela moagem do material, resultando em uma baixa resistência interna à transferência de massa e facilitando a extração do óleo essencial pelo solvente para todos os tamanhos de partícula. Assim que este óleo é extraído, inicia-se a extração do óleo preso dentro das partículas e o processo passa a ser regido pela resistência interna à transferência de massa.

A extração realizada com CO<sub>2</sub> supercrítico para partículas com tamanho médio de 1,8 mm obteve uma quantidade de extrato total de 2,038 gramas para uma massa inicial de sólidos de 195,26 gramas. Após a extração, esta mesma massa de sólidos foi submetida a uma hidrodestilação que extraiu mais 0,28 gramas de óleo essencial. Destas duas extrações foi totalizada quantidade de óleo essencial, sendo determinado o valor de 12,87 kg/m<sup>3</sup> para concentração de óleo essencial total no capim-limão. A densidade do capim-limão foi determinada como apresentado na Seção 3.6.2, sendo encontrado o valor de 1,08 g/cm<sup>3</sup>.

Por último foi realizada uma extração com CO<sub>2</sub> supercrítico a 40°C e 85 bar em uma unidade em escala piloto. O *scale-up* foi realizado mantendo-se o mesmo tempo de residência ( $\tau = 18,68$  minutos) do CO<sub>2</sub> no extrator, utilizado nas extrações anteriores a 85 bar e 40°C. Os parâmetros da extração estão apresentados na Tabela 6.4. A Figura 6.6 apresenta o rendimento de extrato em função da taxa específica de CO<sub>2</sub>.

Tabela 6.4: Parâmetros da extração em escala piloto

Parâmetro	Valor
Comprimento médio da partícula (mm)	1,2
Espessura média da partícula (mm)	0,6
Porosidade do leito	0,69
Vazão de solvente (kg/h)	5,05
Massa inicial de sólidos (g)	1551
Volume do extrator (cm <sup>3</sup> )	4600

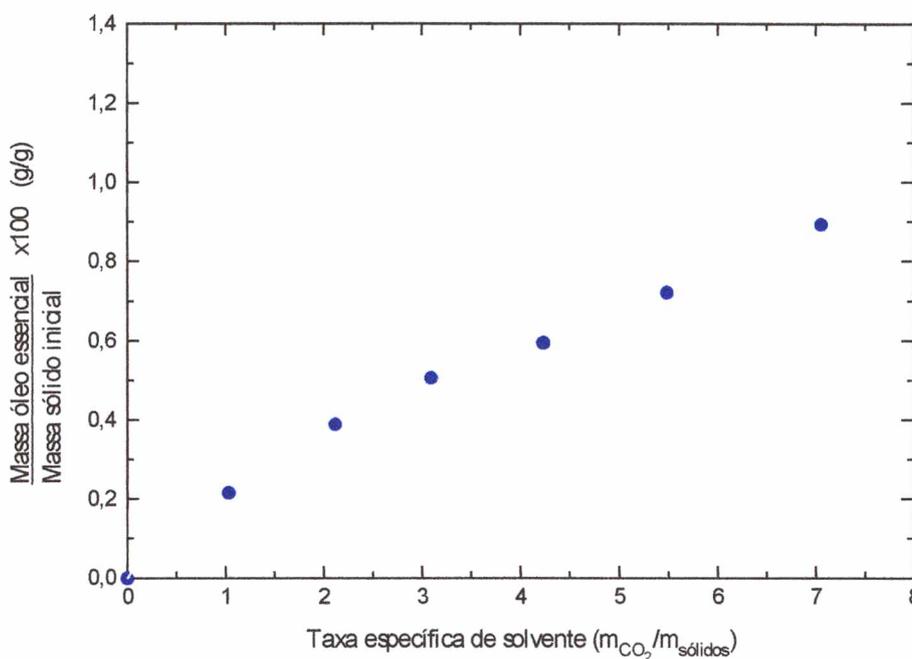


Figura 6.6: Rendimento de óleo essencial em função da taxa específica de solvente para a unidade em escala piloto.

Foi observada a co-extração de água durante todo o processo da extração realizada no *scale-up*, as amostras foram posteriormente centrifugadas para separar a água por diferença de densidade. REVERCHON & TADDEO (1995) também observaram a co-extração de água na extração de óleo essencial de sálvia.

A extração foi realizada em um tempo de apenas duas horas pois ocorreu a exaustão do  $CO_2$  proveniente do cilindro, mas como pode-se observar no gráfico da Figura 6.6, a curva de extração manteve uma trajetória ascendente até o final do processo. Por esta tendência no comportamento da curva de extração, supõem-se que mais extrato seria obtido caso houvesse tido prosseguimento a extração. Observa-se que o comportamento da curva de extração para a escala piloto foi muito parecida com as curvas obtidas em escala laboratorial. A utilização do mesmo tempo de residência para ambas as escalas pode ter sido responsável por este comportamento.

### 6.3 Resultados da aplicação do modelo matemático e do ajuste de parâmetros

O ajuste de parâmetros do modelo matemático com algoritmos genéticos foi testado utilizando-se os dados experimentais da extração de óleo essencial de sálvia realizada por REVERCHON (1996). Este pesquisador utilizou um valor para a variável  $K_m$  determinado por outros autores (KANDIAH & SPIRO, 1990) para a extração de óleo essencial de gengibre. Com o uso da equação 4.13, este pesquisador determinou o valor de 0,20 para  $K_p$ , e utilizou o coeficiente de difusividade  $D_i = 6 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (ajustado utilizando o método de mínimos quadrados) para ajustar a curva aos dados experimentais.

A aplicação do modelo matemático apresentado neste trabalho aos dados experimentais da extração de óleo essencial de sálvia foi realizada utilizando-se os valores de  $D_i$  e  $K_p$  encontrados por REVERCHON (1996) e também pelo algoritmo genético. Para todas as aplicações do modelo matemático, o número de estágios utilizados foi  $n = 1$ , ou seja, considerou-se inexistente um perfil de concentração na fase fluida ao longo do leito.

Os valores estimados pelo algoritmo genético (Tabela 6.5) são bastante próximos dos valores utilizados por REVERCHON (1996), conforme pode ser observado pela Figura 6.7, onde são apresentados, graficamente, o rendimento de óleo 'y' (porcentagem do total de óleo essencial extraído) pelo tempo de extração.

Tabela 6.5 - Resultados dos ajustes com algoritmos genéticos para sálvia

<b>Tamanho da partícula (mm)</b>	<b>0,25</b>	<b>0,50</b>	<b>0,75</b>	<b>3,10</b>
$D_i \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \times 10^{-13}$	5,162	6,323	5,523	4,474
$K_p$	0,23	0,17	0,18	0,20
<b>Função Objetivo</b>	0,013	0,026	0,015	0,015

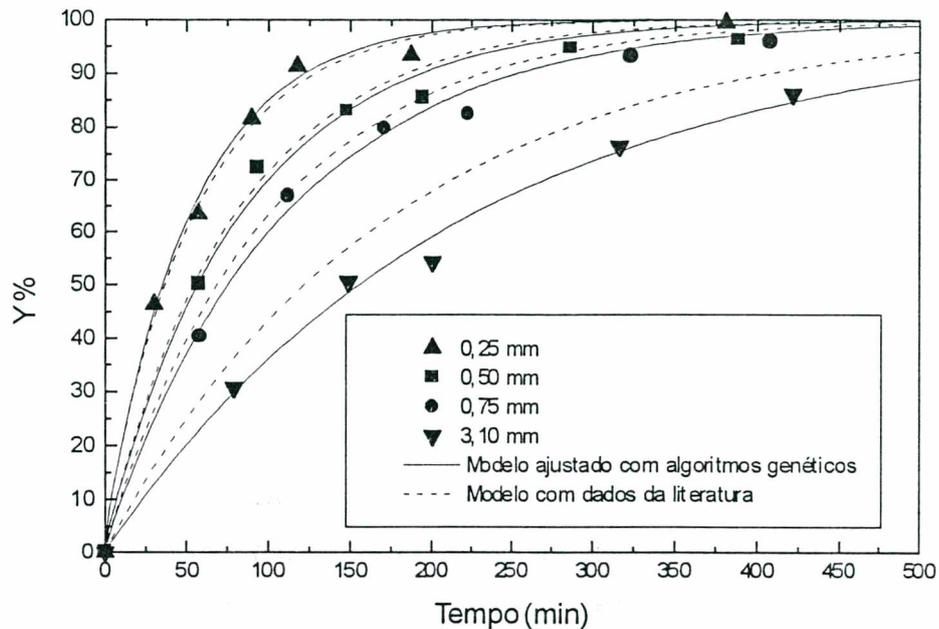


Figura 6.7: Curvas de extração de óleo essencial de sálvia para diferentes tamanhos de partícula

O modelo matemático do processo de extração, considerando a difusão intraparticular, representa bem o problema com apenas dois parâmetros físicos,  $K_p$  e  $D_i$ . O ajuste destes parâmetros para cada tamanho de partícula, adequa muito bem o modelo aos dados experimentais, como pode-se observar na figura 6.7. Porém estes parâmetros não podem ser interpretados por seus conceitos físicos, mas apenas como parâmetros de ajuste. Fisicamente,  $K_p$  e  $D_i$  dependem apenas da natureza dos materiais envolvidos no processo, devendo, portanto, apresentar os mesmos valores para todas as partículas utilizadas.

Verificada a validade do ajuste de parâmetros do modelo matemático com algoritmos genéticos, partiu-se para o ajuste dos parâmetros dos dados experimentais da extração de óleo essencial de capim-limão obtidos neste trabalho. Foram utilizados os dados experimentais dos experimentos com  $\text{CO}_2$  supercrítico para os tamanhos médios de partícula de 1,8; 2,5 e 2,9 mm. Assim foi realizado o ajuste global dos parâmetros do modelo para as três dimensões de partículas utilizadas. Foram realizados oito ajustes consecutivos. Os valores considerados ótimos foram escolhidos através do melhor valor do coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) entre os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo. Na Tabela 6.6 estão relacionados os resultados dos ajustes, sendo que o melhor ajuste está apresentado em negrito. A linha F apresenta os valores da função objetivo.

Tabela 6.6 - Resultados dos ajustes com o algoritmos genéticos para a extração de óleo essencial de capim-limão com CO<sub>2</sub> supercrítico (85 bar e 40°C)

Tamanhos de partícula (1,8; 2,5 e 2,9 mm)								
Ajuste	1	2	3	4	5	6	7	8
$K_p$	0,31	0,51	0,42	0,46	0,37	<b>0,44</b>	0,43	0,38
$D_i(\text{m}^2.\text{s}^{-1})$ $\times 10^{-12}$	2,615	2,103	2,196	2,041	2,324	<b>2,136</b>	2,176	2,340
$F$	0,208	0,178	0,164	0,183	0,169	<b>0,165</b>	0,164	0,171
$R^2$	0,9891	0,9955	0,9950	0,9955	0,9936	<b>0,9956</b>	0,9950	0,9936

Os valores dos parâmetros estimados proporcionaram um bom ajuste do modelo aos dados experimentais das extrações com tamanho médio de partícula de 1,8 e 2,9 mm. O ajuste da curva de extração para o tamanho médio de partícula de 2,5 mm ficou um pouco abaixo dos valores experimentais, como pode-se observar no gráfico do rendimento de óleo em função da taxa específica de solvente (Figura 6.8). Este resultado pode ser consequência de erros experimentais como a co-extração de água ou do tamanho médio da partícula acima do real.

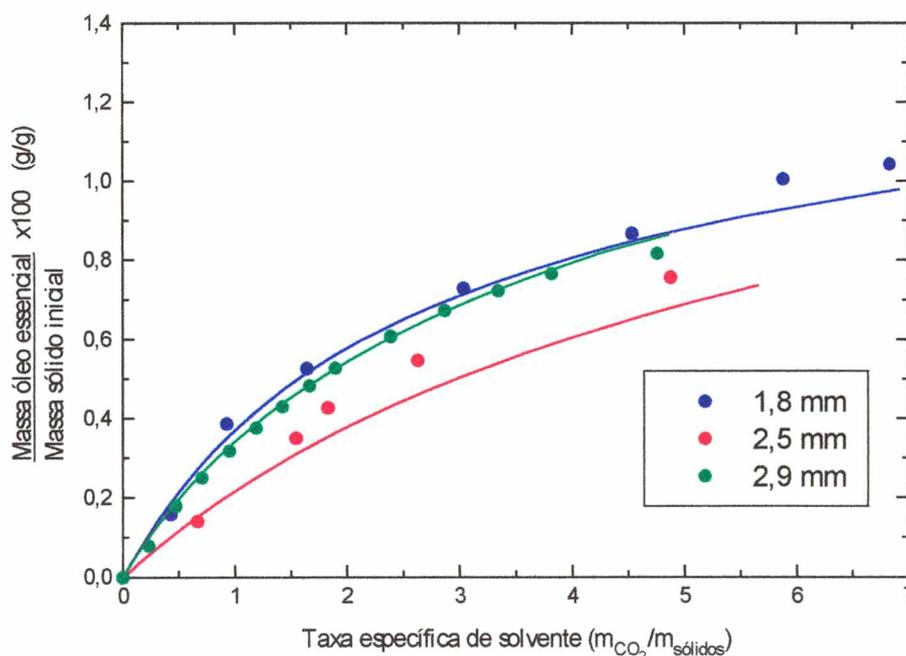


Figura 6.8: Curvas de extração de óleo essencial de capim-limão experimentais (símbolos) e calculados pelo modelo (linha contínua) para diferentes tamanhos médios de partícula.

A estimativa de parâmetros com algoritmo genético mostrou-se rápida e estável. Como pode-se ver na Tabela 6.6, os valores dos parâmetros estimados apresentaram uma pequena variação entre os testes, porém todos esses valores proporcionaram bons ajustes, comprovando a eficiência do algoritmo genético em varrer uma grande superfície de possíveis soluções para um determinado problema. Os valores estimados dos parâmetros do modelo foram encontrados pelo algoritmo genético em menos de vinte gerações. O tempo necessário para a realização dos ajustes não passou de um minuto, comprovando a eficiência e rapidez do algoritmo genético.

Os valores de  $K_p$  e  $D_i$  estimados pelos algoritmos genéticos para a extração de óleo essencial de capim-limão apresentaram-se coerentes com os já existentes na literatura para outros tipos de ervas. O valor de  $K_p$  estimado para o capim-limão é aproximadamente duas vezes maior que os valores de  $K_p$  utilizados por REVERCHON (1996) para a extração de óleo essencial de sálvia e por REVERCHON & ÓSSEO (1994) para a extração de óleo essencial de alfavaca. O valor estimado de  $D_i$  é da mesma ordem de magnitude que o obtido por REVERCHON & PORTA (1995) para a extração de óleo essencial de lavanda, uma ordem de magnitude maior que o obtido por REVERCHON (1996) para extração de óleo de sálvia e duas ordens de magnitude menor que o encontrado por BHUPESH *et al.* (1996) para a extração do óleo de gengibre. Reverchon *et al.* (1993) explicou que estas diferenças podem estar relacionadas a diferentes resistências à transferência de massa apresentadas por diferentes tipos de estruturas vegetais e diferentes mecanismos de extração do soluto.

Os mesmos valores de  $K_p$  e  $D_i$  estimados pelo algoritmo genético foram utilizados para prever os dados experimentais obtidos a partir da extração de óleo essencial de capim limão realizada em uma unidade em escala piloto. A curva de extração obtida com a utilização destes parâmetros está apresentada na Figura 6.9.

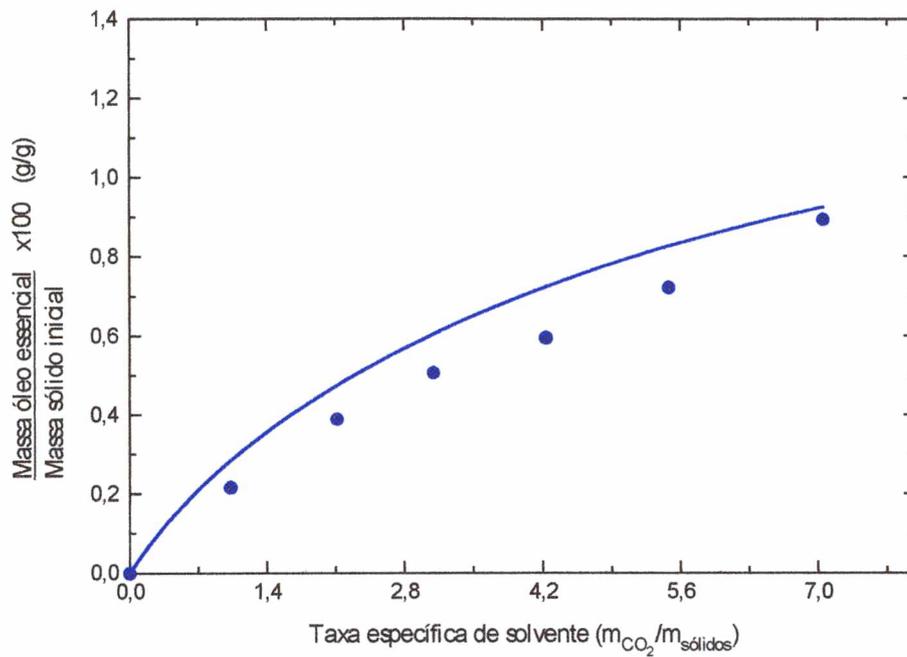


Figura 6.9: Curva de extração de óleo essencial de capim-limão experimental (símbolos) e calculado pelo modelo (linha contínua) para unidade em escala piloto.

Como pode-se observar na Figura 6.9, o modelo matemático apresentou uma pequena tendência em superestimar a curva de extração, porém obteve um valor final muito próximo do valor experimental. Este desvio pode ser consequência da hipótese de que a concentração do óleo na fase fluida é uniforme ao longo do leito, ou também por ter utilizado o tamanho médio da partícula e não a distribuição do tamanho de partícula como proposto por REVERCHON (1996). Outro fator que pode ter influenciado este desvio, foi utilizar os mesmos valores dos parâmetros  $K_p$  e  $D_i$  encontrados para escala laboratorial.

## 7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O capim-limão é uma folha com um baixo teor de óleo essencial (1,2%). As condições de pressão e temperatura exerceram uma influência importante no aspecto qualitativo do óleo essencial. A extração com CO<sub>2</sub> supercrítico mostrou-se mais seletiva, extraindo apenas os compostos voláteis responsáveis pelo aroma característico do capim-limão. O CO<sub>2</sub> líquido apresentou um poder de extração maior em detrimento da seletividade, ocorrendo a co-extração de ceras e compostos pesados. A influência do tamanho de partícula sobre a velocidade da extração também foi importante, verificou-se que para partículas menores obteve-se uma maior taxa de extração. Porém, o tamanho de partícula não provocou grandes diferenças no rendimento da extração para uma mesma taxa específica de solvente.

O modelo matemático utilizado foi capaz de prever o comportamento das curvas de extração para todos os tamanhos de partícula utilizados neste trabalho, demonstrando que a hipótese de que a extração é controlada pela resistência interna à transferência de massa é válida. Os ajustes dos parâmetros do modelo aos dados experimentais realizados com algoritmos genéticos foram eficientes. Os valores encontrados para  $D_i$  e  $K_p$  estão na faixa encontrada na literatura para sistemas de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico, mas seria interessante realizar um procedimento experimental específico para determinar o valor de  $K_p$  para o capim-limão, permitindo que o  $D_i$  seja estimado com maior segurança. A função objetivo utilizada pelo algoritmo genético para a determinação de  $D_i$  e  $K_p$  foi baseada no erro quadrático de aproximação, não requerendo nenhum tratamento matemático ou conhecimento da natureza do problema. A simplicidade matemática e facilidade da implementação do ajuste dos parâmetros do modelo com algoritmos genéticos, assim como a rapidez com que foram encontrados esses parâmetros, justificou a sua utilização. O *software* de simulação e ajuste de parâmetros agilizou o estudo das curvas de extração, do comportamento do modelo e do algoritmo genético, sendo uma ferramenta muito importante na realização deste trabalho.

O modelo mostrou-se confiável para mudanças de escala, desde que para um aumento de volume de quase cinco vezes e para partículas com diferentes dimensões, a tendência do processo pôde ser estimada com sucesso. Porém, é necessário realizar um maior número de experimentos para comprovar a eficiência do modelo na previsão de *scale-up*. O modelo poderia ser incrementado com a incorporação da distribuição do tamanho das partículas para torná-lo

mais realista, assim como levar em consideração o perfil de concentração de óleo essencial na fase fluida.

A semi automatização do processo de extração contribuiu muito na realização dos experimentos. O controlador PID utilizado no controle da pressão no extrator mostrou-se eficiente, inclusive para o processo em escala piloto. O *software* de controle e monitoramento cumpriu bem o seu objetivo, permitiu a visualização constante de todas as variáveis medidas e salvando as mesmas na memória do computador para posterior análise dos dados. Para a completa automatização da planta de extração seria necessário a instalação e implementação do controle automático da vazão de CO<sub>2</sub> na saída do extrator.

## 8 APÊNDICE A - DADOS EXPERIMENTAIS

Tabela A.1 - CO<sub>2</sub> a 75 bar e 0°C, vazão de CO<sub>2</sub> de 2,2 L/min (1 bar, 25°C), granulometria de 28 a 48 mesh, massa inicial de capim-limão: 216 g.

Tempo (min)	Extrato total (g)	Massa CO <sub>2</sub> (kg)
0	0	0
10	0,53	0,048
25	0,130	0,105
40	0,230	0,162
55	0,351	0,218
70	0,449	0,275
85	0,533	0,332
100	0,605	0,388
120	0,698	0,464
150	0,835	0,577
185	0,965	0,710
245	1,382	1,001
310	1,727	1,317

Tabela A.2 - CO<sub>2</sub> a 90 bar e 23°C, vazão de CO<sub>2</sub> de 2,7 L/min (1 bar, 25°C), granulometria de 28 a 48 mesh, massa inicial de capim-limão: 174 g.

Tempo (min)	Extrato total (g)	Massa CO <sub>2</sub> (kg)
0	0	0
20	0,162	0,097
40	0,392	0,194
70	0,794	0,340
100	1,156	0,486
130	1,396	0,631
160	1,666	0,777
220	1,866	1,069
310	2,200	1,506

Tabela A.3 - CO<sub>2</sub> a 85 bar e 40°C, vazão de CO<sub>2</sub> de 3,9 L/min (1 bar, 25°C), granulometria de 28 a 48 mesh, massa inicial de capim-limão: 164,12 g.

Tempo (min)	Extrato total (g)	Massa CO <sub>2</sub> (kg)
0	0	0
30	0,181	0,203
60	0,533	0,406
90	0,815	0,616
105	0,956	0,721
135	1,107	0,932
165	1,162	1,143

Tabela A.4 - CO<sub>2</sub> a 85 bar e 40°C, vazão de CO<sub>2</sub> de 3,0 L/min (1 bar, 25°C), tamanho da partícula de 1,8 mm, massa inicial de capim-limão: 195,26 g.

Tempo (min)	Extrato total (g)	Massa CO <sub>2</sub> (kg)
0	0	0
31	0,309	0,083
61	0,754	0,181
90	1,027	0,320
147	1,423	0,592
153	1,694	0,884
201	1,964	1,148
300	2,038	1,333

Tabela A.5 - CO<sub>2</sub> a 85 bar e 40°C, vazão de CO<sub>2</sub> de 3,8 L/min (1 bar, 25°C), tamanho da partícula de 2,5 mm, massa inicial de capim-limão: 195,19 g.

Tempo (min)	Extrato total (g)	Massa CO <sub>2</sub> (kg)
0	0	0
28	0,276	0,130
58	0,683	0,302
68	0,834	0,358
91	1,068	0,513
152	1,477	0,951

Tabela A.6 - CO<sub>2</sub> a 85 bar e 40°C, vazão de CO<sub>2</sub> de 2,7 L/min (1 bar, 25°C), tamanho da partícula de 2,9 mm, massa inicial de capim-limão: 291,73 g.

Tempo (min)	Extrato total (g)	Massa CO <sub>2</sub> (kg)
0	0	0
15	0,231	0,073
30	0,523	0,146
45	0,730	0,218
60	0,928	0,298
75	1,094	0,367
90	1,253	0,440
105	1,406	0,515
120	1,537	0,585
150	1,771	0,737
180	1,962	0,886
210	2,107	1,031
240	2,234	1,177
300	2,384	1,469

Tabela A.7 - CO<sub>2</sub> a 85 bar e 40°C, escala piloto, vazão de CO<sub>2</sub> de 50 L/min (1 bar, 25°C), tamanho da partícula de 1,2 mm, massa inicial de capim-limão: 1551,14 g.

Tempo (min)	Extrato total (g)	Massa CO <sub>2</sub> (kg)
0	0	0
19	3,35	1,600
39	6,03	3,282
57	7,86	4,797
78	9,23	6,565
101	11,19	8,501
130	13,86	10,940

## 9 BIBLIOGRAFIA

- BACK, T.; HAMMEL, U.; SCHWEFEL H.-P. Evolutionary computation: Comments on the history and current state. **IEEE Transactions on Evolutionary Computation**, Vol. 1, No. 1, pp. 3-17, 1997.
- BHATTACHARYA, A. K.; KAUL, P. N.; RAO, B. R. R.; MALLAVARAPU, G. R.; RAMESH, S. I. Inter-specific and inter-cultivar variations in the essential oil profiles of lemongrass. **Journal of Essential Oil Research**, Vol. 9, pp 361-364, 1997.
- BHUPESH, C.; GOTO, M.; ROY, B. C.; HIROSE, T. Extraction of Ginger Oil with Supercritical Carbon Dioxide: Experiments and Modeling, **Ind. Eng. Chem. Res.** Vol. 35, pp. 607-612, 1996.
- BRUNNER, G. **Gas extraction: an introduction to the fundamentals of supercritical fluids and the applications to separation processes.** Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, Vol. 4, 385p, 1994.
- CALAME, J. P.; STEINER, R. CO<sub>2</sub> extraction in the flavour and perfumery industries. **Chemistry and Industry**, Vol. 19, pp. 399-402, June, 1982.
- CHEN, C.-C.; KUO, M.-C.; WU, C.-M.; HO, C.-T. Pungent compounds of ginger (*Zingiber officinale Roscoe*) extracted by liquid carbon dioxide. **Journal of Agriculture Food Chemistry**. Vol. 34, pp. 477-480, 1986.
- CLAUMANN, C. A. **MODELAGEM DINÂMICA E CONTROLE DE PROCESSOS NÃO LINEARES: Uma aplicação de algoritmos genéticos para treinamento de redes neurais recorrentes.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 205, 1999.
- CURTIS, S. **Essential Oils.** Neal's Yard Remedies. Aurum Press Ltd. Londres, Inglaterra, 1996.
- DURVELLE, J. P. **Fabrication des essences e des parfums. Chimie des parfums.** Librairie Centrale de Sciences. Desforges, Girardot et Cie. Paris, France, 1930.
- FERRUA, P. Q.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELLES, M. A. A. Óleo essencial de capim-limão obtido por extração com dióxido de carbono líquido. **Ciência de Tecnologia de Alimentos**, Vol. 14 (Supl), pp. 83-92, 1994.
- FONSECA, A. P.; STUART, G.; OLIVEIRA, J. V.; LIMA, E. Using hybrid neural models to describe supercritical fluid extraction processes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 16, No. 03, pp. 267-278, 1999.

- FULLANA, M.; TRABELSI, F.; RECASENS, F. Use of neural net computing for statistical and kinetic modelling and simulation of supercritical fluid extractors. **Chemical Engineering Science**, Vol. 54, pp. 5845-5862, 1999.
- GOLDBERG, D. E. **Gentic Algorithms in Search, Optmization and Machine Learning**. Addison Wesley, USA, 1989.
- HEATH, H. B. **Source book of flavors**. AVI Editora. New York, USA, 1981.
- HOLLAND, J. **Adaptation in natural and Artificial Systems, An Introductory Analysis with Applications to Biology**. Control and Artificial Intelligence, 1975.
- KANDIAH, M.; SPIRO, M. Extraction of ginger rhizome: kinetic studies with supercritical carbon dioxide. **International Journal of Food Science and Technology**, Vol. 25, pp. 328-338, 1990.
- KING, M. B. e BOTT, T. R. **Extraction of natural products using near-critical solvents**. London: Chapman & Hall, 325p. Cap 1, p. 1-31, 1993.
- MADRAS, G.; THIBAUD, C.; ERKEY, C.; AKGERMAN, A. Modeling of supercritical extraction of organics from solid matrices. **AIChE Journal**, Vol. 40, No. 5, 1994.
- MARRONE, C.; POLETTO, M.; REVERCHON, E.; STASSI, A. Almond oil extraction by supercritical CO<sub>2</sub>: experiments and modelling. **Chemical Engineering Science**, Vol. 53, No. 21, pp. 3711-3718, 1998.
- MAZZUCCO, M. M.; CLAUMANN, C. A.; CARLSON, L. H. C.; BOLZAN, A.; BARCIA, R. M. Ajuste de um controlador PID através de algoritmos genéticos. **ELAIQ'98 Encuentro Latino Americano de Engenharia Química**, Antofagasta – Chile, pp. 588-598, 19 a 21 de outubro de 1998.
- MOYLER, D. A. Extration of Essential oils with carbon dioxide. **Flavour and Fragrance Journal**, Vol. 8, pp. 235-247, 1993.
- NIST/EPA/NIH, Mass Spectral Database with Selected Replicates. Gaithersburg, NIST Standart Reference Database, April 1992. CD-ROM.
- PERRUT, M.; CLAVIER, J. Y.; POLETTO, M.; REVERCHON, E. Mathematical modeling of sunflower seed extraction by supercritical CO<sub>2</sub>. **Ind. Eng. Chem. Res.** Vol. 36, pp. 430-435, 1997.
- POLETTO, M.; REVERCHON, E. Comparison of models for supercritical fluid extraction of seed and essential oils in relation to the mass-transfer rate. **Ind. Eng. Chem. Res.** Vol. 35, pp. 3680-3686, 1996.

- REVERCHON, E. Fractional separation of SCF extracts from marjoram leaves: Mass transfer and optimization. **The Journal of Supercritical Fluids**, Vol. 5, pp. 256-261, 1992.
- REVERCHON, E. Mathematical modeling of supercritical extraction of sage oil. **AIChE Journal**, Vol. 42, No. 6, pp. 1765-1771, 1996.
- REVERCHON, E.; DONSI, G.; OSSÉO, L. S. Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 32, pp. 2721-2726, 1993.
- REVERCHON, E.; MARRONE, C. Clove bud oil extraction by supercritical CO<sub>2</sub>: experiments and modelling. **Chemical Engineering Science**, Vol. 52, No. 20, pp. 3421-3428, 1997.
- REVERCHON, E.; OSSÉO, L. S. Modeling the supercritical extraction of basil oil. **Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Supercritical Fluids**, Perrut and Brunner, Eds.; Vol. 2, pp. 189-196, 1994.
- REVERCHON, E.; PORTA, G. D. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction and fractionation of lavender essential oil and waxes. **Journal Agric. Food Chemistry**, No. 43, pp. 1654-1658, 1995.
- REVERCHON, E.; SENATORE, F. Isolation of rosemary oil: Comparison between hydrodistillation and supercritical CO<sub>2</sub> extraction. **Flavour Fragrance Journal**, Vol. 7, pp. 227-230, 1992.
- REVERCHON, E.; TADDEO, R. Extraction of sage oil by supercritical CO<sub>2</sub>: Influence of some process parameters. **The Journal of Supercritical Fluids**, No. 8, pp. 302-309, 1995.
- ROY, B. C.; GOTO, M.; HIROSE, T. Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: Experiments and modeling. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 35, pp. 607-612, 1996.
- ROY, B. C.; GOTO, M.; NAVARO, O.; HORTACSU, O. Extraction rates of oil from tomato seeds with supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, Vol. 27, No. 6, pp. 768-772, 1994.
- SANDERS, N. Food legislation and the scope for increased use of near-critical fluid extraction operations in the food, flavouring and pharmaceutical industries. In: KING, M. B. e BOTT, T. R. **Extraction of natural products using near-critical solvents**. London: Chapman & Hall, 325p. Cap 2, p. 35-49, 1993.
- SOVOVÁ, H. Rate of vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub> – I. Modeling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**. Vol. 49, No.3, pp. 409-414, 1994.
- SOVOVÁ, H.; HUCERA, J.; FEZ, J. Rate of vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub> – II. Extraction of grape oil. **Chemical Engineering Science**. Vol. 49, No.3, pp. 415-420, 1994.
- SOVOVÁ, H.; JEZ, J.; BÁRTLOVÁ, M.; ST'ASTOVÁ, J. Supercritical carbon dioxide extraction of black pepper. **The Journal of Supercritical Fluids**, Vol. 8, pp. 295-301, 1995.

- SPIRO, M.; KANDIAH, M. Extraction of ginger rhizome: partition constants and other equilibrium properties in organic solvents and supercritical carbon dioxide. **International Journal of Food Science and Technology**, Vol. 25, pp. 566-575, 1990.
- SPRICIGO, C. B. **EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE NOZ MOSCADA COM DIÓXIDO DE CARBONO A ALTAS PRESSÕES**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 100p, 1998.
- STAHL, E.; GERARD, D. Solubility behaviour and fractionation of essential oils in dense carbon dioxide. **Perfumer & Flavorist**, Vol. 10, pp. 29-37, April/May, Allured Publishing Corp. 1985.
- VILLERMAUX, J. Chemical engineering approach to dynamic modelling of linear chromatography. **Journal of Chromatography**, Vol. 406, No. 11, 1987.
- WILLIAMS, D. F. Review Article Number 5 – Extraction with supercritical gases.