

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**FRACIONAMENTO DE ÓLEO DE CASCA DE LARANJA POR
DISSOLUÇÃO EM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO E
ADSORÇÃO EM SÍLICA GEL**

LUIZILDO PITOL FILHO

Engenheiro Químico

Dissertação apresentada ao Curso de Pós Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal de Santa
Catarina como parte dos requisitos à obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química

FLORIANÓPOLIS, AGOSTO DE 1999

TERMO DE APROVAÇÃO

FRACIONAMENTO DE ÓLEO DE CASCA DE LARANJA POR DISSOLUÇÃO EM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO E ADSORÇÃO EM SÍLICA GEL

Por

Luizildo Pitol Filho

Dissertação julgada para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Leonel Teixeira Pinto, DSc
Orientador

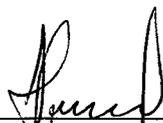


Profa. Sandra Regina Salvador Ferreira, DSc
Co-orientadora



Prof. Humberto Jorge José, DSc.
Coordenador do Curso

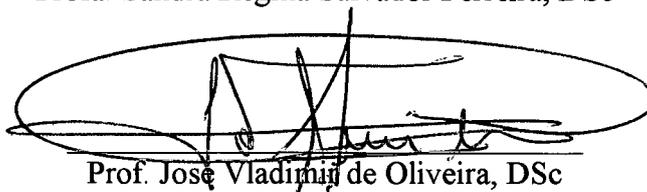
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Leonel Teixeira Pinto, DSc



Profa. Sandra Regina Salvador Ferreira, DSc



Prof. José Vladimiro de Oliveira, DSc

FLORIANÓPOLIS, 13 DE AGOSTO DE 1999

Aos meus pais, Luizildo Pitol e Gladis Dei Svaldi Pitol, por estarem sempre presentes, pelo apoio constante não só ao longo deste trabalho mas da vida toda e também – por quê não? - por suportarem aquele papo de equilíbrio de fases e transferência de massa sem esboçar nenhum enfado.

ÍTACA

Konstantinos Kavafys

Quando partires para Ítaca, ansia para que o caminho seja longo, rico em peripécias e em experiências. Não temas os Lestrigões, nem os Ciclopes, nem a cólera de Netuno. Em teu caminho verás o nunca visto, se teu pensar permanecer elevado, se teu corpo e alma não se deixarem tocar a não ser por emoções sem baixeza. Não encontrarás Lestrigões, nem Ciclopes, nem o temível Netuno, se não os carregares dentro de ti, se teu coração não os convocar à tua presença.

Ansia por um caminho longo e que numerosas sejam as manhãs de verão, em que (com que delícia!) penetres em portos vistos pela primeira vez. Faz escala em entrepostos fenícios e adquire belas mercadorias: nacre e coral, âmbar e ébano, e mil tipos de cativantes perfumes. Adquire a não mais poder desses perfumes cativantes. Visita numerosas cidades egípcias e avidamente instrui-te junto a seus sábios.

Conserva Ítaca sempre presente em teu espírito. Tua meta final é de que lá chegues, mas não encurtes tua viagem: mais vale que ela dure longos anos e que aportes à ilha nos dias de tua velhice, enriquecido pelo que ganhaste no caminho, sem esperar que seja Ítaca a enriquecer-te. Ítaca deu-te a bela viagem; sem ela, não te terias posto a caminho. Ela nada mais tem a dar.

Mesmo se a achares pobre, Ítaca não te enganou. Sábio, como ficaste após tantas experiências, deves já ter compreendido o que significam as Ítacas.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto, por esses quase quatro anos de orientação, sempre com o bom humor indispensável a um ambiente de trabalho.

À Profa. Dra. Sandra Regina Salvador Ferreira, pela co-orientação, freqüente apoio e sobretudo pela minuciosa leitura das inúmeras versões deste texto.

Ao Prof. Dr. Haiko Hense, por deixar-me muitas vezes vasculhar seu verdadeiro arsenal de artigos sobre fluidos supercríticos e pelos valiosos comentários.

Ao Prof. Adelamar Ferreira Novaes, por sempre socorrer-me quando algum equipamento teimava em não funcionar.

A Cinthia Bittencourt Spricigo, pela coragem de levar um engenheiro habituado a simulações para o laboratório, por ter apontado as agruras dos caminhos que levam ao *brave new world* dos fluidos supercríticos e também por ser uma ouvinte atenta e incansável.

Ao Prof. Dr. Luís Augusto dos Santos Madureira, do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, por prestar-me auxílio nas análises cromatográficas.

Ao servidor Edevilson Silva, por ser tão atencioso com a cambada de alunos que vive pedindo alguma declaração, livro, dissertação ou algo assim.

Aos colegas do Laboratório de Simulação de Processos de Separação, a todos os que trabalharam e passaram a trabalhar nele nesses quase quatro anos. Um agradecimento especial a Daniele Becchi e a Silvana Penkal Santos, que viviam dando uma força nos experimentos e também nos ânimos.

Aos colegas do Laboratório de Termodinâmica, especialmente Anne Jochmann, Kátia Nicolau Matsui e Rogério Tadeu Gondim, pelo companheirismo e por partilharem comigo, além do equipamento, as frustrações dos experimentos não realizados e as alegrias daqueles bem sucedidos.

Finalmente, a todos os corajosos alunos do Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, especialmente à turma de 1997: Carlos Alberto Claumann, Cristiane Nunes Lopes, Emerson Léo Schultz, Ivan Carlos Georg, José Luciano Soares, Leonardo Paes Rangel, Patrícia Anselmo Zanotta, Rafael de Oliveira Pinto e Roberta Miranda Teixeira.

ÍNDICE

	LISTA DE FIGURAS	i
	LISTA DE TABELAS	iv
	SIMBOLOGIA	v
	RESUMO	vii
	ABSTRACT	viii
1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Introdução	3
2.2	Óleo de casca de laranja obtido por prensagem a frio	3
2.3	Desterpenação por fluidos supercríticos	8
2.4	Conclusão	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1	Introdução	27
3.2	Descrição do equipamento	28
3.3	Procedimento experimental	30
3.4	Procedimentos experimentais complementares	32
3.4.1	Porosimetria de mercúrio	32
3.4.2	Determinação da porosidade do leito	33
3.4.3	Análises cromatográficas	36
3.5	Procedimentos de cálculo	37
3.5.1	Determinação da vazão volumétrica no interior das colunas	37
3.5.2	Cálculo da viscosidade do CO ₂	38
3.5.3	Cálculo do coeficiente de dispersão axial	39
3.5.4	Cálculo do coeficiente de transferência de massa	40
3.5.4.1	Cálculo da tortuosidade das partículas de sílica gel	41
3.5.4.2	Cálculo do volume molar para os compostos identificados	42
3.5.4.3	Cálculo do coeficiente de difusão molecular	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	Experimentos preliminares	44
4.2	Obtenção das curvas de dissolução a 50°C	50
4.2.1	Influência da temperatura na solubilidade	53

4.2.2	Composição dos extratos a 50°C	55
4.3	Fracionamento por dissolução com CO ₂ e adsorção em sílica gel	57
4.4	Modelos matemáticos	63
4.4.1	Força motriz linear (FML)	66
4.4.2	Transferência de massa instantânea nas partículas (TMIP)	71
4.4.3	Considerações a respeito dos modelos matemáticos	74
5	CONCLUSÕES	75
6	SUGESTÕES	77
7	BIBLIOGRAFIA	78
	APÊNDICES	
I	BALANÇO DE MASSA	85
II	FÓRMULAS ESTRUTURAIS	87
III	CURVA PARA ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	89
IV	DADOS DA POROSIMETRIA DE MERCÚRIO	91
II	GUIA PARA O USO DA ROTINA PDECOL	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Reação de decomposição do limoneno (Buckholz Jr. e Daun, 1978).	6
Figura 2.2	Evolução do preço do linalol com o decorrer do tempo, de acordo com Clark (1988).	7
Figura 2.3	Processo para a obtenção de linalol e geraniol (Clark, 1988).	8
Figura 2.4	Pressão de vapor versus temperatura para componentes típicos de óleos essenciais (Stahl e Gerard, 1985).	11
Figura 2.5	Quantidade de óleo extraída com o tempo a 8,3 MPa (Temelli <i>et alii</i> , 1988b).	13
Figura 2.6	Massa de extrato em função da massa de dióxido de carbono acumulada.	13
Figura 2.7	Curva de dessorção de oxigenados e hidrocarbonetos; C = fração dos compostos nas frações coletadas; C _o = fração dos compostos no óleo original (Barth <i>et alii</i> , 1994).	15
Figura 2.8	Variações na composição dos extratos, com o extrator a 8,8 MPa e 0,302 g/s. (a) – coluna de fracionamento a 313K; (b) – coluna de fracionamento a 333K; (c) – perfil de temperatura imposto na coluna de fracionamento, variando de 313K na célula de equilíbrio a 333K no topo da coluna (Sato <i>et alii</i> 1995).	21
Figura 2.9	Influência da razão solvente/alimentação (S/F) na taxa de extração (Sato <i>et alii</i> , 1996).	22
Figura 2.10	Efeito da razão solvente/alimentação na seletividade (Sato <i>et alii</i> , 1996).	23
Figura 3.1	Equipamento utilizado nos experimentos.	28
Figura 3.2	Esquema da unidade de extração supercrítica.	28
Figura 3.3	Montagem para medir a pressão nas duas colunas.	31
Figura 3.4	Volume acumulado de mercúrio na amostra de sílica gel.	32
Figura 3.5	Superfície específica da sílica gel vs. diâmetro do poro.	33
Figura 4.1	Massa acumulada de óleo dissolvido vs. volume acumulado de CO ₂ , com e sem tempo de repouso a 40°C. Símbolos com fundo branco indicam amostras de coloração do óleo.	45

Figura 4.2	Concentração de extrato vs. volume acumulado de CO ₂ , com e sem tempo de repouso a 40°C. Símbolos com fundo branco indicam amostras de coloração do óleo.	45
Figura 4.3	Influência do volume de óleo alimentado no processo a 40°C. Símbolos com fundo branco indicam amostras de coloração do óleo.	46
Figura 4.4	Concentração de extrato vs. volume acumulado de CO ₂ , para diferentes volumes de óleo a 40°C. Símbolos com fundo branco indicam amostras de coloração do óleo.	47
Figura 4.5	Rendimento das extrações de acordo com a pressão a 40°C. Símbolos com fundo branco indicam amostras de coloração do óleo.	48
Figura 4.6	Comparação entre dados obtidos e isoterma disponível na literatura a 40°C.	49
Figura 4.7	Curva de extração a 65 bar e a 50°C.	50
Figura 4.8	Curvas de extração a 65 bar e a 50°C, de acordo com a vazão de CO ₂ .	51
Figura 4.9	Curvas de extração variando-se a pressão a 50°C.	52
Figura 4.10	Dados de solubilidade a 50°C: comparação com experimentos de Büdich <i>et alii</i> (1996).	53
Figura 4.11	Solubilidade do óleo versus pressão para 313 K e 323 K	54
Figura 4.12	Influência da densidade do CO ₂ na solubilidade	54
Figura 4.13	Fração mássica de limoneno no extrato conforme a pressão.	55
Figura 4.14	Dados de equilíbrio para os experimentos da etapa de dissolução: A – linalol; B – nonanal; C – geranial; D - β ocimeno.	56
Figura 4.15	Concentração de extrato versus volume de dióxido de carbono, à saída da coluna de fracionamento.	58
Figura 4.16	Concentração de extrato conforme o volume de CO ₂ , expressa em termos de concentração adimensional (C: concentração à saída da coluna de fracionamento; C ₀ : concentração à saída da célula de dissolução).	59
Figura 4.17	Curvas após a etapa de fracionamento para cada um dos compostos, a 80 bar e a 1,036 litro/min (C _j : concentração à saída da coluna de fracionamento; C _{j0} : concentração à saída da célula de dissolução).	60
Figura 4.18	Razão da fração mássica para cada composto ao longo do experimento a 80 bar e 50°C (x _j : fração mássica à saída da coluna de fracionamento; x _{j0} : fração mássica à saída da célula de dissolução).	61

Figura 4.19	Curvas após a etapa de fracionamento para cada um dos compostos, a 90 bar, 50°C e a 1,035 litro/min (C_j : concentração à saída da coluna de fracionamento; C_{j0} : concentração à saída da célula de dissolução).	62
Figura 4.20	Razão da fração mássica para cada composto ao longo do experimento a 80 bar e 50°C (x_j : fração mássica à saída da coluna de fracionamento; x_{j0} : fração mássica à saída da célula de dissolução).	63
Figura 4.21	Dados experimentais e simulados para o limoneno.	68
Figura 4.22	Dados experimentais e simulados para o linalol.	69
Figura 4.23	Dados experimentais e simulados para o geranial.	70
Figura 4.24	Dados experimentais e simulados para o nonanal a 90 bar.	70
Figura 4.25	Comparação entre as isotermas obtidas pelos modelos matemáticos.	72
Figura 4.26	Comparação entre as isotermas de Reverchon (1997b) e as deste trabalho, para o limoneno.	73
Figura 4.27	Comparação entre as isotermas de Reverchon (1997b) e as deste trabalho, para o linalol.	73
Figura III.1	Curva padrão para análises cromatográficas.	89
Figura III.2	Curva padrão para análises cromatográficas, em termos da concentração de limoneno.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Composição percentual do óleo de casca de laranja obtido por prensagem a frio (Owusu-Yaw <i>et alii</i> , 1986).	5
Tabela 2.2	Propriedades físicas do limoneno (Braddock <i>et alii</i> , 1986).	6
Tabela 2.3	Propriedades críticas para alguns fluidos (Reid <i>et alii</i> , 1977).	9
Tabela 2.4	Influência da temperatura e da vazão de CO ₂ no rendimento.	14
Tabela 2.5	Etapas do processo de dessorção e rendimento de cada fração (Barth <i>et alii</i> , 1994).	16
Tabela 3.1	Coefficientes da equação de Antunin e Sakhabetdinov para o cálculo da viscosidade do CO ₂ .	39
Tabela 3.2	Volumes molares dos compostos identificados.	43
Tabela 4.1	Concentrações de óleo obtidas para o período de taxa constante, de acordo com a pressão.	48
Tabela 4.2	Tempo de residência nos experimentos a 65 bar.	51
Tabela 4.3	Dados de solubilidade para o óleo de laranja.	52
Tabela 4.4	Valores obtidos para a concentração de extrato (1 - valor obtido conforme o exposto na seção 4.2; 2 - valor obtido após a saturação da sílica gel).	58
Tabela 4.5	Parâmetros utilizados nas simulações.	65
Tabela 4.6	Difusividade efetiva e coeficiente de transferência de massa.	67
Tabela IV.1	Dados da porosimetria de acordo com a pressão do sistema	91

SIMBOLOGIA

a_{ij}	coeficientes da equação de Antunin e Sakhabetdinov
A_j	área do pico do composto j
C	concentração à saída da coluna de fracionamento, g/kg CO ₂
C_0	concentração à saída da coluna de dissolução, g/kg CO ₂
D	diâmetro do extrator, m
D_{AB}	difusividade molecular, cm ² /s
D_{ax}	coeficiente de dispersão axial, cm ² /s
D_{ef}	difusividade efetiva, cm ² /s
d_p	diâmetro da partícula, cm
K	coeficiente de transferência de massa, s ⁻¹
L	comprimento da coluna, m
M_B	massa molecular do solvente, g/gmol
m	constante de equilíbrio da isoterma de adsorção, kg CO ₂ /kg sílica
m_{esfera}	massa de uma esfera, g
$m_{esferas}$	massa das esferas, g
n	número de esferas
\bar{q}	concentração na fase sólida, g/kg sílica
q^*	concentração de equilíbrio na fase sólida, g/kg sílica
Q_{atm}	vazão determinada à pressão atmosférica, m ³ /s.
$Q_{extrator}$	vazão volumétrica dentro do extrator, m ³ /s.
R	raio das esferas, cm
u	velocidade superficial do CO ₂ , m/s
t	tempo, s
T	temperatura, K
v	velocidade intersticial do CO ₂ , m/s
V_A	volume molar do soluto, cm ³ /gmol
$V_{esferas}$	volume das esferas, ml
V_{ap}	volume aparente, ml
X	variável adimensional de espaço, z/L
x_j	fração mássica do composto j
z	coordenada espacial da coluna, m

Letras gregas

- χ tortuosidade.
- ε_b porosidade do leito (sub índices 1 e 2 referem-se às colunas de dissolução e de fracionamento, respectivamente).
- ϕ fator de associação para o solvente, adimensional
- μ viscosidade dinâmica do CO₂, cP
- θ tempo adimensional, t/τ
- ρ massa específica, kg/m³
- τ tempo de residência, $\varepsilon_b L/u$

Números adimensionais

- Pe Péclét, $uL/\varepsilon_b D_{ax}$
- Re Reynolds, $d_p u \rho/\mu$

RESUMO

A grande produção de laranjas no mundo e particularmente no Brasil faz com que mesmo os subprodutos resultantes de seu processamento tenham alto valor comercial. Dentre eles, tem-se o óleo de casca de laranja obtido por prensagem a frio, que constitui matéria prima de grande valia na indústria de aromatizantes, na medida em que pode ser utilizado para reforçar o aroma de laranja em sucos, por exemplo. No entanto, em virtude de seu elevado teor de hidrocarbonetos terpênicos, insolúveis em água e quimicamente instáveis, freqüentemente submete-se o óleo a um processo denominado desterpenação, que visa ao enriquecimento da fração de compostos oxigenados, maiores responsáveis pelo aroma. Os métodos de desterpenação tradicionais resumem-se *grosso modo* a operações de extração líquido-líquido com solventes orgânicos ou de destilação a vapor. Dentre as desvantagens de tais métodos enquadram-se a necessidade de separar o extrato do solvente empregado e a eventual degradação térmica do produto. Já há algum tempo propõe-se o processamento do óleo com dióxido de carbono supercrítico, que, além de ser um excelente solvente, é atóxico e quimicamente inerte, possuindo também ponto crítico relativamente baixo, o que facilita sua operação. A literatura lista diversos trabalhos que empregam fluidos supercríticos neste sentido com diferentes enfoques, sendo que o mais recorrente é a adsorção do óleo de casca de laranja em sílica gel para sua posterior dessorção mediante passagem do fluido através do leito. Porém, ao misturarem-se o óleo e a sílica, as ceras presentes no produto bloqueiam os poros do adsorvente, dificultando a dessorção dos oxigenados, que somente será possível a pressões da ordem de 200 bar. O presente trabalho propõe outra metodologia, que seria a prévia dissolução do óleo no solvente supercrítico, seguida de sua passagem por uma coluna empacotada com sílica gel, denominada coluna de fracionamento. Como as ceras são pouco solúveis em dióxido de carbono, não são conduzidas à coluna de fracionamento, onde os oxigenados, por afinidade com os sítios do adsorvente, ficam retidos, o que não acontece com os hidrocarbonetos. Realizou-se um estudo prévio utilizando-se somente a coluna de dissolução, a fim de determinar tanto a solubilidade do óleo como a concentração de alguns compostos, identificados mediante espectrometria de massa e quantificados por cromatografia gasosa. Para o fracionamento, conduziram-se experimentos a 80 e a 90 bar, à temperatura de 50°C. De posse das curvas de saída da coluna de fracionamento e de dois diferentes modelos matemáticos, determinaram-se as constantes da isoterma de adsorção para os compostos identificados. Finalmente, concluiu-se, por comparação dos modelos, que a etapa limitante do processo é justamente a transferência de massa entre a fase fluida e a superfície externa das partículas de sílica gel.

ABSTRACT

The large production of oranges worldwide and particularly in Brazil implies that even the subproducts resulting from their processing attain a high commercial value. Among them it figures the cold-pressed peel oil, which is widely used to reinforce orange flavour in juices industry, for example. However, owing to its high content of terpenic hydrocarbons, which are mainly hydrophobic and chemically instable, frequently the oil is submitted to a post-processing called deterpenation, aiming to increase the fraction of oxygenated compounds, the main responsables for the flavour. The traditional deterpenation methods may be briefly described as operations of liquid-liquid extraction, with organic solvents, or even vapour distillation. These methods, however, present many disadvantages, but the most important of them are the posterior separation of the extract from the liquid solvent and the possible thermal degradation of oil. Some time ago it has been proposed the employment of supercritical carbon dioxide for the deterpenation, inasmuch as it is an excellent solvent, being also atoxic and chemically inert. Critical pressure and temperature of carbon dioxide are also relatively low, what means it may be easily used. Literature presents many works using supercritical fluids that focus on different manners to deterpenate citrus oils, but the most explored one is the adsorption of the product on silica gel and the use of the supercritical fluid as a desorbing solvent. However, once oil and silica gel are mixed, waxes contained in oil block the adsorbent pores, becoming the desorption step the most difficult one, and oxygenated compounds are removed only at higher pressures, around 200 bar. The present work proposes a two-column operation, in that the first column acts as a dissolution cell, where contact between oil and CO₂ takes place and the second one as the fractionation unit. So, the oil is first dissolved in supercritical carbon dioxide and then conducted to the column packed with silica gel. As waxes content in supercritical phase is practically negligible, they do not reach the fractionation column, where oxygenated compounds are retained due to the affinity between them and the adsorbent sites. It was done a previous study using just the dissolution cell in order to determine both oil solubility and concentration of some compounds, identified by mass spectrometry and quantified by gas chromatography. For the fractionation, experiments were conducted at pressures of 80 and 90 bar, and at 50°C. By comparing experimental data and results from two different mathematical models, adsorption isotherm constants were determined for identified compounds. Eventually, by confronting data from models, it was concluded that process limiting step is just mass transfer between fluid phase and the external surface of the adsorbent.

1 INTRODUÇÃO

A indústria de alimentos, bem como a farmacêutica, freqüentemente faz uso dos óleos oriundos do processamento de produtos naturais, sendo os óleos essenciais e os obtidos por prensagem a frio os mais comercialmente interessantes. Seus aromas característicos resultam de complexa interação entre as centenas de componentes presentes na mistura. Tradicionalmente, obtêm-se os óleos essenciais através de extração com solventes orgânicos ou através de destilação. No entanto, tais métodos apresentam certos problemas, como a separação do solvente e do extrato após o processamento, geralmente por evaporação, o que pode vir a degradar compostos termolábeis, por exemplo. Além disso, a crescente busca por processos que requeiram menos energia conduz não somente a comunidade acadêmica como também a indústria a pesquisar novas operações de separação. Para tanto, surgem os fluidos supercríticos como alternativa aos métodos mais comuns, uma vez que podem ser utilizados a relativamente baixas temperaturas. O comportamento de tais fluidos enquadra-se entre o de um gás e de um líquido, apresentando portanto propriedades de ambos, ou seja, ao mesmo tempo que têm densidades similares a de líquidos, facilitando seu bombeamento, seu coeficiente de difusão aproxima-se daquele característico de um gás, o que equivale a dizer que o fluido se difunde rapidamente através de uma matriz sólida, sendo-lhe possível extrair compostos com uma velocidade muito maior que um solvente líquido. Por outro lado, fluidos supercríticos são solventes pouco viscosos e altamente seletivos, aumentando desta forma a eficiência da separação, que pode ser desde a obtenção de compostos de alto valor agregado a partir de produtos naturais, até a eliminação de poluentes em efluentes industriais. Geralmente utiliza-se o dióxido de carbono como solvente, por ser relativamente barato, inerte e atóxico, além do que as propriedades que determinam seu ponto crítico - temperatura e pressão críticas - não assumem valores muito elevados.

O presente trabalho pretende estudar o processamento do óleo de casca de laranja obtido via prensagem a frio com vistas à redução do teor de hidrocarbonetos terpênicos, mediante o uso combinado de dissolução com dióxido de carbono supercrítico e de adsorção com sílica gel. Óleos com baixas concentrações de terpenos, ditos desterpenados, são menos suscetíveis à oxidação e à degradação térmica, sendo portanto mais estáveis. A literatura lista vários trabalhos em que se adsorviam óleos ou seus componentes em uma coluna empacotada com sílica gel para em seguida

proceder com a sua dessorção por meio de dióxido de carbono supercrítico. Resultados – devidamente apresentados na revisão bibliográfica - demonstram que as ceras presentes no produto bloqueavam os poros da sílica, impedindo que os compostos oxigenados, maiores responsáveis pelo aroma, fossem removidos da mistura pelo CO_2 . De posse de tais informações, optou-se por operar com duas colunas, uma empregada como célula de dissolução, em que o dióxido de carbono solubiliza os componentes do óleo e os transporta à segunda coluna, contendo sílica gel, em que ocorre o fracionamento. Neste caso, impede-se o bloqueio dos poros pelas ceras, uma vez que são pouco solúveis em CO_2 nas condições de temperatura e pressão escolhidas. Realizaram-se ensaios a fim de determinar a influência de parâmetros de operação tais como pressão e vazão de solvente sobre o processo, comparando-se ainda os dados de solubilidade obtidos com o que está disponível na literatura. Escreveram-se ainda dois modelos matemáticos representativos da etapa de fracionamento, compostos de equações diferenciais parciais, com o intuito de determinar as isotermas de adsorção para os compostos identificados por meio de cromatografia gasosa. Os modelos diferem justamente na forma de escrever a quantidade adsorvida, conforme metodologias freqüentemente relacionadas na literatura. Comparando-se os resultados obtidos em cada um deles, ainda tiraram-se conclusões a respeito da importância relativa a cada um dos fenômenos de transferência de massa na coluna de fracionamento.

Os capítulos seguintes contêm a revisão bibliográfica, procedimento experimental, modelagem matemática do processo, resultados obtidos e conclusões. No capítulo 2 apresentam-se as propriedades e a composição média do óleo de casca de laranja, além de sua importância econômica, bem como informações a respeito dos processos de extração supercrítica e de adsorção, no que tange ao equilíbrio de fases e à transferência de massa. O capítulo 3 relaciona os métodos experimentais utilizados, a descrição do equipamento e ensaios complementares como porosimetria de mercúrio. Já o capítulo 4 ocupa-se da apresentação e discussão dos dados obtidos, tanto por gravimetria como por cromatografia, discutindo também os modelos matemáticos. Ao capítulo 5 cabem as considerações finais seguidas de sugestões para trabalhos posteriores.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

No que diz respeito à indústria de alimentos, o uso de fluidos supercríticos aparenta ter um futuro promissor, uma vez que possibilita o processamento de produtos naturais a baixas temperaturas, empregando solventes inodoros, inertes, atóxicos e de custo baixo, como o dióxido de carbono. Por serem solventes altamente seletivos, os fluidos supercríticos conferem aos extratos qualidade superior àquela dos produtos obtidos mediante os métodos tradicionais de extração líquido-líquido.

Vários ramos da indústria de refrigerantes, aromatizantes e mesmo de cosméticos demandam uma quantidade apreciável de óleo de casca de laranja, o que prova a sua importância econômica. Não bastasse isso, mesmo o limoneno, presente em altas concentrações no óleo e indesejável para a maioria das aplicações por contribuir pouco para o aroma e ser levemente tóxico, é de grande valia na manufatura de polímeros terpênicos, podendo ser empregado como desengraxante e veículo para aerossóis, substituindo desta forma os solventes clorados, reconhecidamente danosos à saúde (Florida Chemical Company, 1997).

Este capítulo pretende compilar a informação disponível na literatura a respeito do óleo de casca de laranja e dos fluidos supercríticos, sendo que se dedicam seções a cada um destes tópicos. Além disso, trata também de alguns fundamentos do processo de adsorção, que justificam o enfoque dado a este trabalho.

2.2 Óleo de casca de laranja obtido por prensagem a frio

O óleo de casca de laranja é constituído por uma mistura complexa de terpenos, terpenos oxigenados e cêras, sendo também produto do processo de prensagem a frio, que visa à obtenção do suco, onde se rompem os vacúolos que retêm o óleo na casca das frutas, seguida de separação e purificação efetuadas por centrifugação (Dragoco, 1996). Pode-se ainda extrair o óleo de casca de laranja por destilação a vapor - processo que apresenta vários inconvenientes, entre eles a degradação térmica do óleo e o alto consumo de energia -, no entanto a qualidade do produto extraído por meio de prensagem é maior, apresentando-se límpido, de cor amarelo-escura, com um aroma forte e amargo. Além disso, o óleo essencial obtido por destilação oxida mais facilmente (Johnson e Vora, 1983). O rendimento médio do óleo obtido por prensagem é da

ordem de 6g por quilograma de laranja, sendo que esse valor não é considerado baixo, sobretudo quando a produção mundial destes frutos atingiu a marca de 43,5 milhões de toneladas no período entre 1993 e 1994 (Braddock, 1995). Com tamanha produção, mesmo seus subprodutos, como o óleo, a pectina e as cascas secas, têm um grande mercado nas indústrias de alimentos e de bebidas. O principal componente do óleo é o limoneno, cuja contribuição se estima em cerca de 96% em peso, variando de acordo com o tipo da laranja, colheita e grau de maturação (Temelli, 1987). No entanto, este composto pouco contribui para o aroma característico da laranja, além de ser um irritante moderado e leve alergênico, podendo irritar pele, olhos e mucosas do nariz e da garganta (Braddock *et alii*, 1986). Portanto, recomenda-se a redução do teor de limoneno - comumente utiliza-se o termo desterpenação para este processo (Owusu-Yaw *et alii*, 1986) - que se faz mediante extração com solventes orgânicos inertes, tais como etanol e hexano, ou por meio de destilação. Considera-se um óleo desterpenado quando se majora a fração de oxigenados de 5 a 10 vezes em relação à sua concentração no óleo original. Para o óleo de casca de laranja, que contém entre 90 e 98% de terpenos, o produto desterpenado deve conter entre 20 e 25% em peso de oxigenados (Vieira de Melo *et alii*, 1997).

Tais métodos, contudo, apresentam alguns problemas. Obviamente o calor necessário para o processo de destilação pode degradar os componentes responsáveis pelo aroma do óleo. Por outro lado, em virtude da complexidade da mistura - que contém componentes de pontos de ebulição próximos - os terpenos não são removidos do óleo em uma quantidade apreciável e, da mesma forma, parte dos oxigenados, responsáveis pelo sabor e aroma característicos do óleo de laranja, são removidos com a fração terpênica. Isto ocorre principalmente nos métodos de extração convencionais. A busca por processos alternativos para remover terpenos de óleos essenciais remonta a aproximadamente 1952, quando se pensou a desterpenação por cromatografia (Kirchner e Miller, 1952). Os autores de tal trabalho procuraram processar diversos óleos essenciais, tais como os de laranja, limão, cravo-da-índia e pimenta-do-reino, injetando-os em uma coluna previamente recheada com uma mistura de ácido salicílico e hexano. Em seguida, adicionava-se hexano pelo topo da coluna e o extrato obtido na parte inferior - principalmente composto por terpenos - era constantemente analisado por vaporização de fluoresceína e exposição a vapores de brometo, que indicavam a presença de oxigenados. A partir do momento em que o teste desse positivo, passava-se a injetar acetato de etila ao invés de hexano, recolhendo-se assim a fração de oxigenados. O método parece bastante simples e mesmo rudimentar, no entanto tem seus méritos, pois se baseia sobretudo na afinidade entre os terpenos e o solvente hexano e entre o ácido salicílico e os oxigenados, sendo que o acetato de etila, um solvente polar, surge para dessorver os compostos oxigenados da coluna. Quando se

processavam cem gramas de óleo de laranja prensado a frio, havia a necessidade de utilizar 136g de ácido salicílico, sendo que o rendimento em terpenos era da ordem de 90g e obtinham-se aproximadamente 4g de oxigenados. A fração de oxigenados contém a maior parte dos compostos responsáveis pelo aroma e odor do óleo, além de ser mais estável e menos suscetível à oxidação do que a fração terpênic. Mais recentemente, Tzamtzis *et alii* (1990) retomaram esta idéia, empregando contudo sílica gel como adsorvente, e acrescentaram ao trabalho um modelo empírico que relacionava os parâmetros operacionais tais como a taxa de alimentação e o diâmetro da coluna, a fim de prever o grau de desterpenação, que constitui informação comercialmente importante. A equação obtida, que englobava ainda a quantidade alimentada e o rendimento do óleo desterpenado, apresentou bons resultados. No entanto, em ambos os trabalhos o processo exige que se removam os solventes utilizados.

A Tabela 2.1, a seguir, relaciona a composição média do óleo de casca de laranja, de acordo com a literatura.

Tabela 2.1 - Composição percentual do óleo de casca de laranja obtido por prensagem a frio (Owusu-Yaw *et alii*, 1986).

Composto	%, em peso	Composto	%, em peso
α -Pino	0,46	Neral	0,08
Sabineno	0,27	Geranial	0,12
Mirceno/octanal	2,04	Dodecanal	0,05
β -Felandreno	0,04	β -Cariofileno	0,03
Limoneno	96,08	β -Copaeno	0,02
1-Octanol	0,03	β -Farneseno	0,02
Nonanal	0,06	Valenceno	0,05
Citronelal	0,05	β -Sinensal	0,04
Linalol	0,23	α -Sinensal	0,02
α -Terpineol	0,02	Nootkatona	0,02
Decanal	0,24		

Naturalmente, as concentrações variam de acordo com o tipo de laranja, época de colheita e grau de maturação. Pela Tabela 2.1, nota-se que o composto majoritário é o limoneno (massa molecular: 138 g/gmol), como já havia sido dito anteriormente. O limoneno pertence à classe dos monoterpenos, oligômeros do isopreno (C_5H_8) cuja fórmula molecular média é $C_{10}H_{16}$ (Ikan,

1991). Pela sua elevada quantidade no óleo, a sua oxidação é um fenômeno que não se deve desprezar, uma vez que pode afetar em muito a qualidade do produto. A decomposição do limoneno leva à formação de subprodutos terpênicos que inviabilizam o uso do óleo como aromatizante. A reação pode ser representada de acordo com a Figura 2.1.

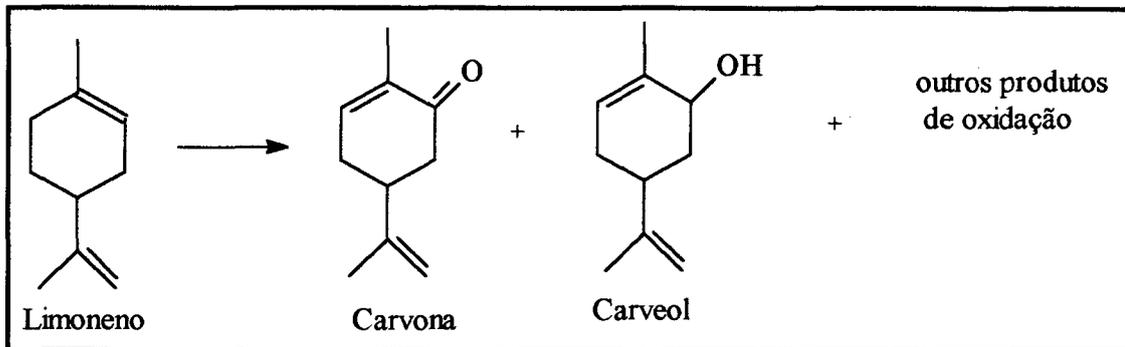


Figura 2.1 - Reação de decomposição do limoneno (Buckholz Jr. e Daun, 1978).

Geralmente lança-se mão da análise sensorial - em alguns casos, combinada com a análise instrumental - para determinar se o óleo está ou não oxidado, sendo que os produtos da oxidação são descritos muitas vezes como sendo similares à terebintina, ou ainda de sabor mentolado ou lenhoso.

Propriedades adicionais do limoneno estão relacionadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Propriedades físicas do limoneno (Braddock *et alii*, 1986).

Ponto de ebulição (a 763mmHg)	175,5 - 176 °C	
Pressão de vapor	a 14 °C	1 mm Hg
	a 20 °C	2 mmHg
	a 40,4 °C	5 mmHg
Densidade	0,84 kg/litro	

Recomenda-se não expor o limoneno ao calor excessivo ou ao fogo, sendo que este composto pode ainda reagir com agentes oxidantes fortes, gerando calor.

Com relação aos terpenos oxigenados, responsáveis pelo aroma característico de laranja, um composto chave é o linalol, não por ser o composto mais abundante, mas por oferecer maior dificuldade de separação em relação ao limoneno (Vieira de Melo *et alii*, 1997). A indústria, no entanto, considera como compostos de grande valia o octanal e o butirato de etila.

O linalol puro (peso molecular: 154 g/gmol) tem odor levemente floral com um pequeno

toque cítrico, estando presente, juntamente com seus ésteres, em vários óleos essenciais, desde mínimas quantidades até altas concentrações. A literatura remonta a sua obtenção ao ano de 1875, em que foi isolado a partir do *Cayenne Bois de Rose* na Guiana Francesa, sendo que a produção subsequente ocorreu no Brasil (*Bois de Rose oil*) e no México (*Linaloe oil*). No entanto o volume do produto natural vem diminuindo em relação à oferta de produto sintético (Clark, 1988). Por outro lado, o uso do óleo de casca de laranja desterpenado e portanto enriquecido em linalol ainda se mostra interessante para a indústria, na medida em que o aroma deriva de interações complexas entre os vários componentes presentes na mistura (Reverchon, 1997).

Produz-se linalol sintético principalmente para as indústrias de fragrâncias e de vitaminas, sendo que seu consumo mundial em 1988 foi estimado em cerca de seis milhões de toneladas. O linalol é um importante intermediário na manufatura de vitamina E, da mesma forma que o geranial - um dos isômeros do citral e outro oxigenado presente no óleo de casca de laranja - constitui material de partida para obtenção de vitamina A (Bauer e Garbe, 1985). A Figura 2.2 mostra o preço do linalol nas últimas décadas, indicando que subiu significativamente durante a década de 80. Para o ano de 1988, o autor mostra que a libra do produto variou entre 3,90 e 4,25 dólares.

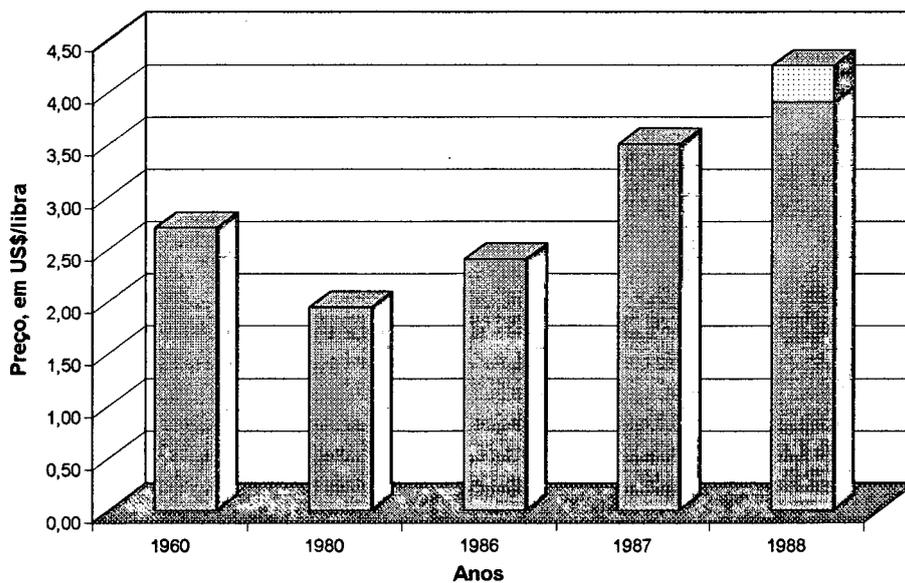


Figura 2.2 - Evolução do preço do linalol com o decorrer do tempo, de acordo com Clark (1988).

Um dos processos industriais para a obtenção do linalol pode ser sintetizado pelo esquema a seguir:

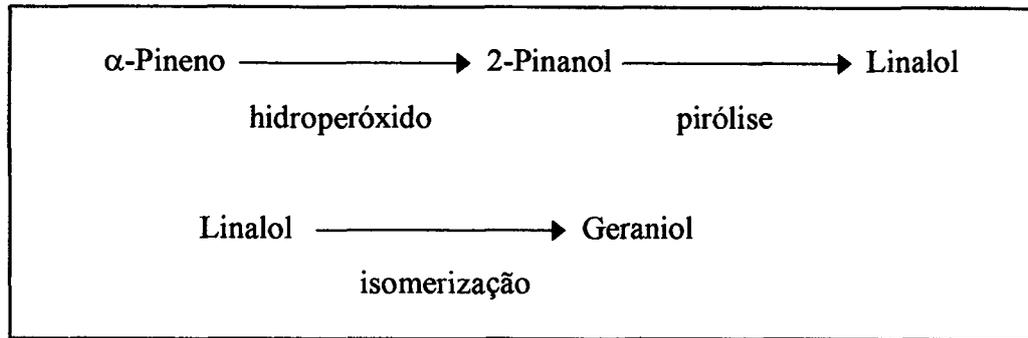


Figura 2.3 - Processo para a obtenção de linalol e geraniol (Clark, 1988)

A relação entre a quantidade de linalol produzido e a de geraniol vai depender somente da oferta e da demanda de cada um destes produtos. Outros processos de obtenção utilizam o isopreno para produzir cloreto de prenila, em seguida convertido a metil heptenona que, por etinilação catalítica em presença de amônia líquida, origina dehidrolinalol. A semi hidrogenação deste composto, por sua vez, gera linalol. Além do linalol, a indústria pode produzir uma variedade de compostos análogos que também se prestam a fins aromatizantes, tais como dimetil-nonenol, isobutil-linalol e dehidrolinalol, entre outros, no entanto o único ainda comercializado é o etil-linalol (Clark, 1988).

2.3 Desterpenação por fluidos supercríticos

Tendo em vista que os métodos convencionais para obtenção de óleos essenciais requerem uma grande quantidade de energia, a comunidade acadêmica vem estudando há algum tempo novos processos de separação, tais como adsorção, ultrafiltração e extração supercrítica. Tais processos são mais econômicos do ponto de vista energético, no entanto geralmente requerem um investimento inicial maior. Por outro lado, de acordo com a literatura (Vieira de Melo *et alii*, 1997), os custos de produção de óleo de laranja desterpenado com CO₂ supercrítico são equivalentes ao processo de desterpenação via destilação por arraste de vapor.

A extração supercrítica baseia-se na premissa de que gases inertes, em condições de pressão e temperatura superiores a seu ponto crítico, atuam como poderosos solventes, uma vez que seu coeficiente de difusão se aproxima daquele característico de um gás, o que faz com que se difundam mais facilmente por uma matriz sólida do que um líquido, por exemplo. Enquanto a difusividade de um líquido é da ordem de 10⁻⁵ cm²/s, o coeficiente de difusão dos fluidos

supercríticos pode assumir valores de até 10^{-3} cm^2/s , estando muito próximo daqueles constantes para gases, geralmente na faixa de 10^{-1} cm^2/s (Ferreira, 1996). A difusividade dos fluidos supercríticos propicia elevadas taxas de transferência de massa e baixos valores para a altura equivalente de prato teórico (HETP) em leitos empacotados. Como propriedades adicionais, têm elevada densidade e baixa viscosidade (cerca de 10% da viscosidade de um líquido), o que facilita seu bombeamento, pois provoca baixa perda de carga (Wankat, 1988). A tabela a seguir relaciona as propriedades críticas para diversos fluidos.

Tabela 2.3 - Propriedades críticas para alguns fluidos (Reid *et alii*, 1987).

Fluido	Temperatura crítica, K	Pressão crítica, bar	Volume crítico, cm^3/gmol
Etileno	282,4	50,4	130,4
Xenônio	289,7	58,4	118,4
Trifluormetano	299,1	48,6	132,7
Dióxido de carbono	304,2	73,8	93,9
Etano	305,4	48,8	148,3
Hexafluoreto de enxofre	318,7	37,6	198,8
Amônia	405,6	113,5	72,5
Água	647,3	221,2	57,1

Dentre os fluidos relacionados acima, o mais utilizado na indústria de alimentos é o dióxido de carbono, pois suas propriedades críticas são relativamente amenas. Além disso, trata-se de um gás atóxico, inerte, apolar e relativamente barato, que pode ser removido facilmente do extrato obtido e, em larga escala, pode ser reconduzido à linha de operação.

Quando se deseja extrair compostos, seja de uma matriz sólida, seja de um líquido, com fluidos supercríticos, uma etapa de fundamental importância é a determinação de dados de equilíbrio. Para tanto, os principais métodos são o método estático, o método dinâmico e o método sintético. O método estático consiste em confinar a substância com que se deseja trabalhar em um volume fechado, alimentando fluido e esperando até que o sistema atinja o equilíbrio, sendo que se pode diminuir a resistência à transferência de massa através de agitação ou circulação feita por meio de bombas. Por outro lado, entende-se por dinâmica toda a técnica em que a fase supercrítica passa através do material a ser processado, que pode ser um leito fixo ou outra fase fluida, operando-se a vazões suficientemente baixas, afim de que se estabeleça o

equilíbrio. O método sintético, por sua vez, mostra-se muito conveniente para determinar dados de equilíbrio de sistemas binários ou pseudo-binários e consiste numa célula de equilíbrio equipada com visores de safira que permitem acompanhar o processo. A detecção de mudança de fase pode ser feita por observação direta ou por medidas de alguma propriedade física cujos valores sofram variações significativas quando uma fase surge ou desaparece. À primeira vista pode parecer que os métodos estático e sintético somente diferem na maneira de efetuar as medidas de equilíbrio, no entanto há que ressaltar que, empregando-se o sintético, não se corre o risco de perturbar o sistema com a retirada de amostras. A literatura dispõe de longas discussões a respeito das vantagens e desvantagens de cada um destes métodos (Brunner, 1994; McHugh e Krukoni, 1994).

A importância dos fluidos supercríticos como objeto de estudo salta aos olhos frente à quantidade e à qualidade das revisões bibliográficas publicadas na literatura. Martin S. Ray, do Departamento de Engenharia Química da *Curtin University of Technology* (Austrália), publica periodicamente o que chama de guias bibliográficos, que cobrem diversos aspectos dos mais variados processos de engenharia química e recentemente incluiu a extração supercrítica em tais guias (Ray, 1993; Ray, 1994a; Ray, 1994b; Ray, 1995 e Ray, 1997), servindo como base para buscar material bibliográfico sobre equilíbrio de fases, correlações e processamento de diversos produtos. Há ainda uma extensa revisão bibliográfica que trata principalmente dos processos de extração e fracionamento de óleos essenciais com esta nova tecnologia (Reverchon, 1997) e, mais especificadamente com relação ao óleo de laranja, compilou-se há pouco a ampla gama de artigos referentes à desterpenação deste produto (Vieira de Melo, 1997).

O processamento de óleos essenciais com dióxido de carbono supercrítico teve como um dos primeiros trabalhos o de Stahl e Gerard (1985), que embeberam aproximadamente 3g de limoneno, eugenol e outros compostos em lã de vidro e colocaram esta lã em um extrator, cujo volume restante foi preenchido com esferas de vidro. Os autores observaram oportunamente que o rendimento do extrato depende diretamente da pressão de vapor do soluto, sendo ainda inversamente à sua polaridade e massa molecular. Portanto, monoterpenos (limoneno e α -pineno, por exemplo) são mais solúveis em dióxido de carbono que sesquiterpenos (de fórmula molecular média $C_{15}H_{24}$, como o cariofileno). Vale lembrar que muitos autores recomendam fluidos supercríticos para extrair compostos leves, ao passo que substâncias mais pesadas, como cêras e ácidos graxos são mais solúveis em CO_2 líquido (Reverchon, 1997), cuja densidade oscila entre 0,8 e 1,1 g/cm^3 nas condições de operação geralmente utilizadas, o que o leva a solubilizar maior quantidade de material lipofílico. Na extração do gengibre, por exemplo, chega-se a obter até 67% de material não volátil nos extratos. A Figura 2.4 mostra a dependência

da pressão de vapor com a temperatura para vários compostos.

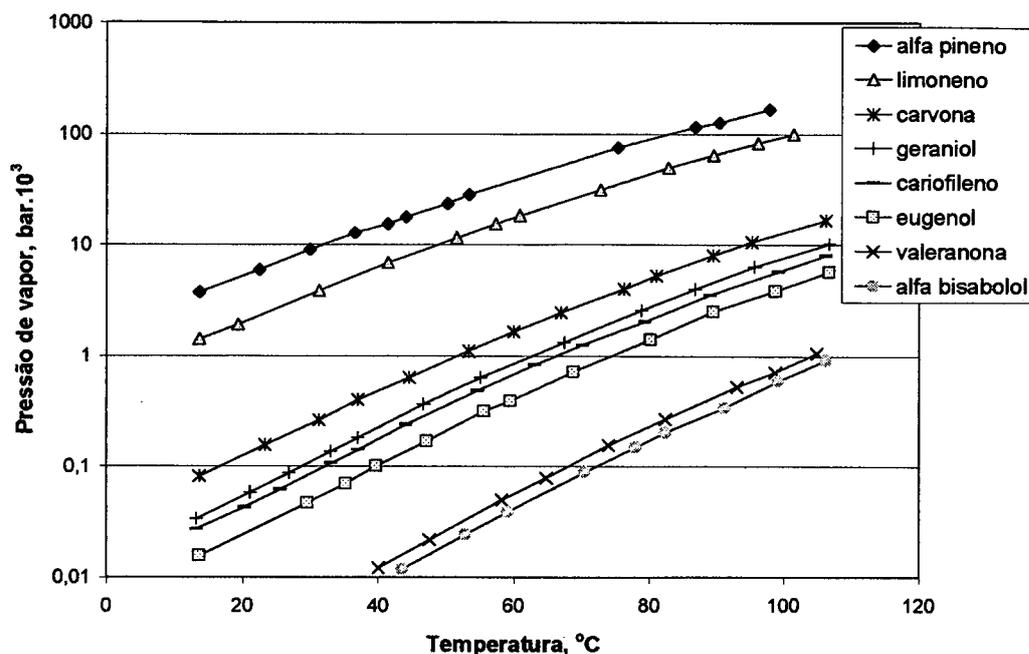


Figura 2.4 - Pressão de vapor versus temperatura para componentes típicos de óleos essenciais (Stahl e Gerard, 1985).

Tendo em mente o que já se discutiu *retro*, espera-se, pelas curvas da Figura 2.4, que o α -pineno seja o composto mais solúvel em dióxido de carbono supercrítico, seguido do limoneno e da carvona, que, como já se viu, origina-se da autoxidação do limoneno. Os autores ainda afirmam que, por causa do grande incremento na densidade do dióxido de carbono entre 70 e 100 bar a 40°C, as solubilidades aumentam exponencialmente a partir de 90 bar, quando o solvente tem massa específica próxima a 0,5 g/cm³. Neste ponto, a solubilidade do limoneno atinge aproximadamente 100 mg/l CO₂ (medidos à pressão atmosférica), ou 56 mg/g CO₂. O gráfico em que mostram tais dados será discutido oportunamente, juntamente com os dados obtidos neste trabalho (Figura 4.6).

A tecnologia dos fluidos supercríticos facilita a extração direta de óleo essencial a partir das cascas de cítricos. Empregando o método estático, Kassim e Hameed (1989/90) alimentaram uma célula de equilíbrio com 75g de cascas de laranja e igual quantidade de etanol, para facilitar a extração. Injetou-se dióxido de carbono até que o sistema atingisse 130 bar (a 35°C) e observou-se a formação de duas fases na célula de equilíbrio, uma no topo, onde se encontravam tanto o CO₂ como os hidrocarbonetos e a outra na parte inferior, onde estavam o etanol, a água e compostos hidrossolúveis do óleo. A retirada das amostras dava-se pela parte inferior do

equipamento e não se alimentava mais solvente no sistema. Portanto, a primeira amostra foi coletada na pressão de operação e as seguintes a pressões mais baixas, até a última, que foi obtida a 80 bar. Para a variedade *Citrus aurantium*, as duas primeiras amostras retiradas somavam cerca de 90% da água total presente nas cascas, sendo que a terceira e a quarta amostras constituíam soluções alcólicas de compostos do óleo com traços de água, atingindo mesmo concentrações de até 80% em peso. Testes com limão e *C. clementine* mostraram resultados similares. Os autores trabalharam ainda com cascas frescas e congeladas, concluindo que a água é mais facilmente extraída das cascas congeladas (recupera-se 90% da água), do que das cascas frescas (50%). Por outro lado, recupera-se quase a totalidade do etanol empregado quando se usam as cascas frescas, não ocorrendo o mesmo com as cascas congeladas. Os autores concluíram então que, durante o congelamento, a água presente nas células e nos vacúolos se solidifica e se expande, criando rachaduras nas cascas, o que facilita, durante a extração, a saída de água e a entrada de dióxido de carbono e etanol, sendo que este último tende a ocupar os espaços outrora preenchidos pela água.

Em 1987, Feral Temelli defendeu sua tese de doutorado (Temelli, 1987) sobre desterpenação de óleo de casca de laranja com dióxido de carbono supercrítico, publicando uma série de artigos, que, por conterem resultados expressivos, tornaram-se referência obrigatória para qualquer trabalho posterior. Em seu estudo, investigou a influência da pressão na solubilidade - na faixa de 8,3 a 12,4 MPa - e da temperatura, entre 40°C e 70°C, para um extrator com volume de 300 ml, que continha 10 ml de óleo. Realizaram-se experimentos estáticos e dinâmicos, sendo que os resultados obtidos foram analisados em termos de solubilidade e seletividade, tendo sido feita ainda uma modelagem termodinâmica (Temelli *et alii*, 1990) para prever o equilíbrio. Nos experimentos dinâmicos, o extrato era recolhido em tubos imersos em um banho de propileno glicol a -25°C, sendo que a vazão de saída era de 50 ml/min, medida à pressão atmosférica e a 25°C. Em tais condições de operação, observou-se que o óleo não sofria qualquer fracionamento a 40°C e a 12,4 MPa (Temelli *et alii*, 1988), sendo que tal comportamento foi também observado por outros autores (Sato *et alii*, 1995), contudo para pressões da ordem de 8,8 MPa. Em se trabalhando com fluxo de gás, há a necessidade de determinar a vazão em que se estabelece o equilíbrio entre as fases supercrítica e líquida. Para tanto, realizaram-se corridas a 500 ml/min e a 50 ml/min e obtiveram-se as curvas apresentadas na Figura 2.5, a seguir.

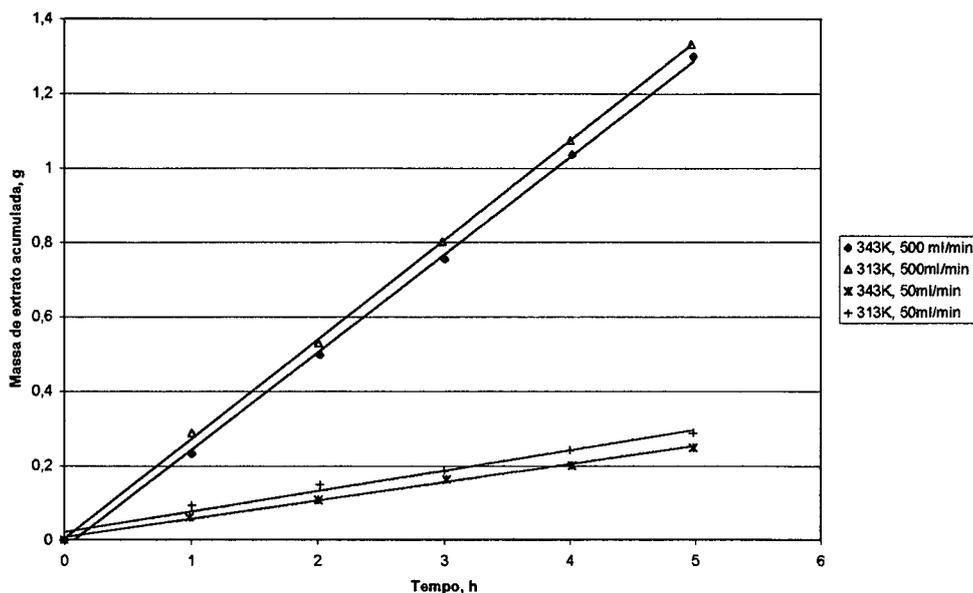


Figura 2.5 - Quantidade de óleo extraída com o tempo a 8,3 MPa (Temelli *et alii*, 1988b).

Os dados da Figura 2.5 se tornam ainda mais expressivos se graficados em termos da massa acumulada de dióxido de carbono. A inclinação de tais curvas fornece a solubilidade do óleo, além de auxiliar na escolha da vazão de operação, como se vê na Figura 2.6.

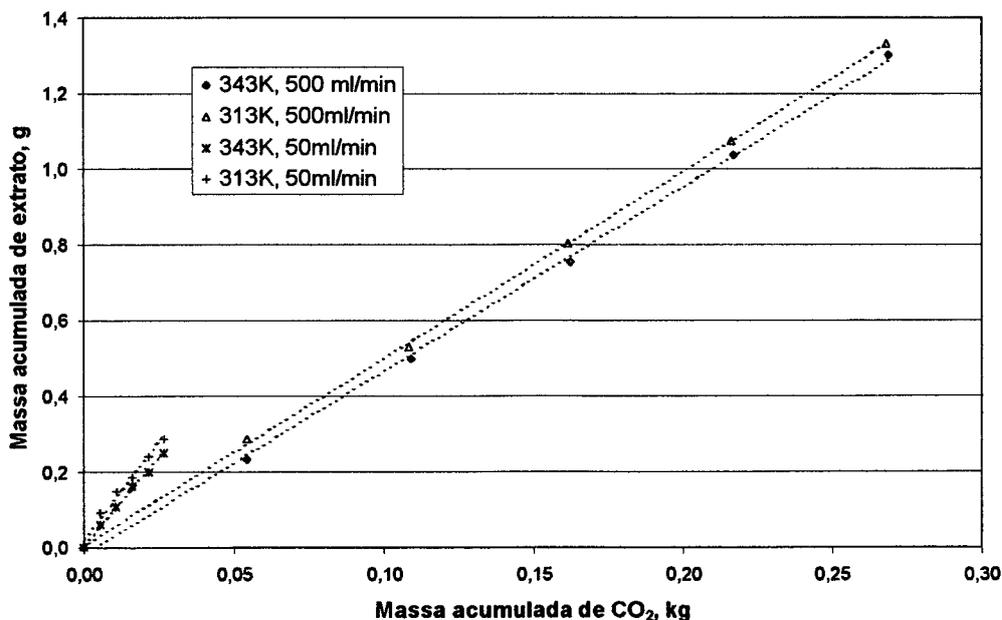


Figura 2.6 - Massa de extrato em função da massa de dióxido de carbono acumulada.

A Figura 2.6 mostra claramente que, ao aumentar-se a vazão de solvente, há uma redução no rendimento de extrato. A altas vazões o tempo de contato entre as fases líquida e supercrítica

não é suficiente para garantir o equilíbrio, conforme se vê na Tabela 2.4, que relaciona a concentração de extrato para cada uma das condições experimentais.

Tabela 2.4 – Influência da temperatura e da vazão de CO₂ no rendimento.

Temperatura, K	$\rho_{\text{dióxido de carbono}}$, kg/l	Concentração de extrato, g/kg CO ₂	
		A 50 ml/min	A 500 ml/min
313	0,32	10,20	4,95
343	0,16	9,10	4,86

Pelos dados da Tabela 2.4 vê-se como o fluxo de dióxido de carbono constitui parâmetro importante nos experimentos dinâmicos. Vazões mais elevadas podem impedir que se estabeleça o equilíbrio entre as fases, sendo necessário que se opere com uma vazão mais baixa de forma que se possa efetivamente falar em solubilidade. Por outro lado, temperaturas mais baixas também levam a um aumento da solubilidade, pois o solvente apresenta-se mais denso em tais condições. Embora o processo tenha baixo rendimento se comparado aos métodos tradicionais de desterpenação e exija quantidades apreciáveis de dióxido de carbono, os autores concluem que, uma vez que se pode reutilizar o gás, o processo despende menos energia que os processos de destilação ou de extração convencionais, pois a energia utilizada para recuperar e recomprimir o CO₂ é inferior àquela necessária para destilar o óleo ou evaporar solventes após extrações líquido-líquido.

Talvez não seja adequado utilizar o termo extração para processamento de óleos ou líquidos com fluido supercríticos, uma vez que se aplica melhor à retirada de compostos a partir de matrizes sólidas. No entanto, muitos autores (Reverchon, 1997; Sato *et alii*, 1996; Temelli, 1987; entre outros) empregam *extração* quando se trata de fracionar óleos de cítricos. Há quem grafite a palavra extração em seus textos, demonstrando algumas reservas com relação a seu uso indiscriminado nesse caso (Sant'Ana, 1996). No presente trabalho optou-se por empregar o termo dissolução, pois o solvente nada mais faz que solubilizar os compostos do óleo da casca de laranja, atuando desta forma como um veículo para a etapa de fracionamento.

Seguindo o caminho apontado por Stahl e Gerard, Di Giacomo *et alii* (1989), de posse de um extrator de 80mm de altura e volume de 100 cm³, adsorveram 15g de limoneno e citral - em experimentos separados - em Chromosorb PAW 60/80, preenchendo o restante do extrator com esferas de vidro. Percebeu-se que seus dados eram coerentes com os de Stahl e Gerard tanto a baixas pressões como na zona de miscibilidade completa, o que ocorreria a partir de 8 MPa,

quando a solubilidade passa a aumentar exponencialmente.

Realizaram-se também estudos com o óleo da casca de limão, visando à sua desterpenação e à eliminação de psoralenos (Barth *et alii*, 1994), compostos de ação fototóxica, que limitam o emprego deste óleo em cosméticos, pois podem irritar a pele exposta ao sol. Além disto, psoralenos provocam turbidez nos óleos, o que compromete seu aspecto estético. O procedimento consistia em empacotar um extrator de 180 ml com 100 g de Kieselgel, onde se adsorviam 20g de óleo. Em seguida, alimentava-se dióxido de carbono de forma contínua, procedendo-se a dessorção dos componentes, sendo que se conduzia o experimento a 40°C. Embora os autores não listem as diferentes pressões empregadas, fornecem os valores da massa específica do CO₂ para cada uma das etapas. Deste modo, com o auxílio de uma tabela de propriedades físicas do dióxido de carbono (Angus *et alii*, 1976), conclui-se que as diferentes etapas de dessorção foram conduzidas a 73, 85 e 130 bar, aproximadamente. A Figura 2.7 apresenta os dados obtidos.

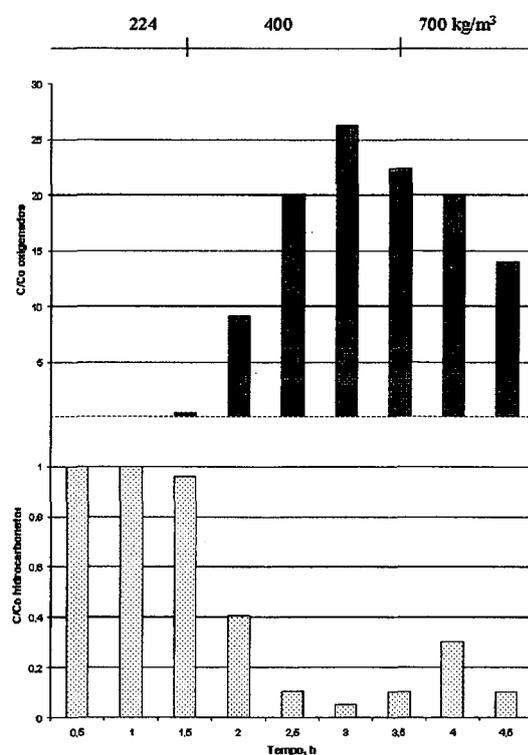


Figura 2.7 – Curva de dessorção de oxigenados e hidrocarbonetos; C = fração dos compostos nas frações coletadas; C₀ = fração dos compostos no óleo original (Barth *et alii*, 1994).

Na parte superior dos gráficos indica-se a densidade do CO₂ para cada uma das etapas do processo de dessorção. A Tabela 2.5 relaciona o rendimento e a duração de cada etapa.

Tabela 2.5 - Etapas do processo de dessorção e rendimento de cada fração (Barth *et alii*, 1994).

Fração	Densidade do CO ₂ , kg/m ³	Duração de cada etapa, h	Rendimento, g	Pressão aproximada ¹ , bar
Terpenos	224	1,5	14,5 ± 1,5	73
Fração desterpenada e livre de psoralenos	400	2,0	0,65 ± 0,05	85
Cêras	700	1,0	0,15 ± 0,05	130
Resíduo	-	lavagem com etanol	0,45 ± 0,05	-

Talvez o aspecto mais interessante deste trabalho esteja relacionado com os resultados das análises cromatográficas. Enquanto que as duas primeiras frações se apresentaram majoritárias em terpenos e oxigenados, respectivamente, a análise da fração de cêras indicou 2,8% de terpenos e 47,4% de oxigenados. Uma concentração de oxigenados desta magnitude talvez possa ser atribuída ao fato de que as ceras bloqueiem parte dos poros que continham óleo, impedindo o contato com o CO₂ e sua dessorção e constituindo um efeito que não se esperava. Portanto, somente a uma pressão mais elevada, sob a qual ocorresse também a dessorção das cêras, é que os oxigenados seriam obtidos. Na casca da laranja, cerca de 50% das ceras são monoésteres de ácidos graxos insaturados e álcoois de longa cadeia, que conferem ao óleo sua coloração, que pode oscilar entre o marrom-avermelhado e o laranja (Puleo e Rit, 1994).

Seguindo esta linha, realizaram-se experimentos com adsorção em sílica gel de limoneno, linalol e suas misturas (Reverchon, 1997b) com a finalidade de estudar a dinâmica do processo de dessorção com dióxido de carbono supercrítico. Adsorviam-se os compostos ao misturá-los em sílica gel e em seguida aguardava-se até que a fase líquida desaparecesse. O autor observa que a adsorção de limoneno era isotérmica, ao passo que a adsorção de linalol era acompanhada por um aumento considerável de temperatura. Logo que se iniciava a dessorção, perdiam-se grandes quantidades de limoneno - porém baixas de linalol - à saída do equipamento, sendo atribuídas tais perdas à elevada pressão de vapor dos compostos nas condições do experimento, o que provoca alta volatilidade. Como a pressão de vapor depende diretamente da temperatura, a fim de minimizar a massa perdida, manteve-se o separador a aproximadamente 12°C, sendo que não se utilizaram temperaturas mais baixas justamente para que os terpenos não se solidificassem

¹ O artigo cita somente a densidade do dióxido de carbono para cada etapa. Com tais valores e recorrendo-se a uma tabela de propriedades físicas (Angus *et alii*, 1976), estimou-se a pressão do sistema.

no separador, o que perturbaria a vazão. Estudaram-se os efeitos da pressão, da temperatura e da vazão sobre o processo. Constatou-se que a dessorção dos compostos independe da vazão de dióxido de carbono, uma vez que as curvas de rendimento em função da razão massa de solvente / massa de óleo se sobrepõem para diversos experimentos com fluxos diferentes. Atingiu-se a máxima seletividade ao operar a coluna a 40°C e com duas diferentes etapas de pressão: a primeira a 75 bar, mantida até que 95% dos terpenos fossem dessorvidos, ou aproximadamente 150 minutos de experimento; e a segunda, a 200 bar, para recuperar rapidamente o linalol. As isotermas de dessorção obtidas para o limoneno apresentam-se praticamente lineares, ao passo que aquelas referentes ao linalol são assintóticas, possuindo grande curvatura. A forma das isotermas para o linalol, somada à observação de processo exotérmico durante a adição de linalol na sílica, sugere que este composto é mais fortemente adsorvido que o limoneno. Esta conclusão foi reforçada pela análise específica dos sítios adsorventes, que revelou fortes sítios Si-O-H (polares) e fracos sítios (Si-CH₃). O autor ainda preocupou-se em desenvolver um modelo matemático para o processo, que consiste mormente de duas equações diferenciais, sendo que uma diz respeito ao extrator como um todo, e a outra, às partículas de sílica. Dentre as hipóteses assumidas para escrever os balanços materiais, chama a atenção o fato de o autor ter desprezado a dispersão axial, admitindo fluxo empistonado isotérmico. Realmente, ao calcular-se o número de Reynolds empregando as condições dos experimentos descritos, chega-se a valores superiores a 10⁵, o que caracteriza escoamento turbulento. O autor conclui que o modelo se adequa aos resultados experimentais, tanto para a dessorção dos componentes puros, como para a dessorção de suas misturas.

Quando se trabalha com meios porosos (sílica gel, alumina, celita e outros adsorventes), é importante conhecer a sua distribuição de poros, a fim de calcular a tortuosidade e a permeabilidade, entre outros parâmetros. A interação do meio poroso com o fluido supercrítico pode originar diversos fenômenos, tais como densificação do fluido, condensação capilar e adsorção multicamada. Através do equilíbrio de potencial químico entre as fases interna e externa ao poro, Kim *et alii* (1993) derivaram uma equação que relaciona a pressão no centro de um poro com a pressão externa, que permite avaliar a capacidade de armazenamento de metano supercrítico em grafite, campo de pesquisa de grande interesse econômico, pois pode vir a viabilizar o uso de gás natural como combustível de veículos. Em regiões próximas à superfície do meio poroso, as interações intermoleculares podem ser tais que variem a densidade e a composição da mistura ao longo do poro, conduzindo o sistema até mesmo a mudanças na temperatura crítica (Fisher e Nakanishi, 1981; De Keizer *et alii*, 1991).

Sistemas com baixas vazões de dióxido de carbono, no entanto, não raro apresentam

escoamento laminar, em que a quantidade de matéria transportada por dispersão axial é significativa se comparada à quantidade transportada por convecção, o que exige, para a modelagem matemática, a predição do coeficiente de dispersão axial, que vai depender não somente da interação do solvente com o soluto, mas também da interação deste com a matriz sólida. Tan e Liou (1989) injetaram uma perturbação pulso retangular de metano, um composto inerte, dissolvido em dióxido de carbono em um leito de partículas igualmente inertes e, através de um balanço de massa, determinaram uma equação para prever o coeficiente de dispersão axial que leva em conta o empacotamento do leito, entre outros fatores, para temperatura variando entre 308 e 328K e pressão variando entre 60 e 140 atm. Mais recentemente, Catchpole *et alii* (1996) utilizaram procedimento similar para prever a dispersão axial para esqualeno e ácidos oleico e benzóico, tendo variado a temperatura entre 313 e 333 K com pressões entre 100 e 300 bar.

A literatura também relaciona resultados de experimentos do tipo sintético. Marteau *et alii* (1995) obtiveram dados de equilíbrio para os sistemas binários CO₂ - limoneno e CO₂ - citral para várias condições de temperatura e pressão, medindo as densidades do dióxido de carbono e da fase líquida por absorção de infravermelho. Tal método tem a vantagem de não perturbar o sistema com retirada de amostras, o que pode conduzir a outros estados de equilíbrio, além de facultar a realização de medidas muito próximas do ponto crítico. O infravermelho passa através de visores de safira e, dependendo da posição da célula de equilíbrio, que pode ser rotacionada em torno do eixo óptico, mede a densidade de cada fase, cujo valor deriva diretamente da lei de Lambert-Beer. Tal lei relaciona a densidade à intensidade do feixe de infravermelho transmitido através da célula de equilíbrio, ao coeficiente de absorção e à frequência utilizada. Vale lembrar que a Lei de Lambert-Beer constitui poderosa ferramenta de análise também em experimentos dinâmicos, quando à saída do extrator se encontra um cromatógrafo equipado com espectrofotômetro (Kautz *et alii*, 1998).

O baixo rendimento da extração supercrítica com dióxido de carbono puro - em relação aos processos convencionais de extração líquido-líquido - levou alguns pesquisadores a estudar o efeito de co-solventes (Gironi e Lamberti, 1995). Co-solventes são compostos que, adicionados ao sistema fluido supercrítico-soluto mesmo em pequenas quantidades, provocam tamanha alteração no equilíbrio que aumenta a solubilidade do componente que se deseja extrair. Por exemplo, a presença de 2% de tri-n-butil fosfato aumenta a solubilidade da hidroquinona em mais de duas ordens de magnitude em relação ao dióxido de carbono puro (Ekart *et alii*, 1993). O tipo de co-solvente empregado depende do tipo de composto que se deseja extrair, ou seja, um co-solvente polar auxilia a extração de compostos polares, ao passo que um co-solvente apolar

aumentaria a solubilidade de hidrocarbonetos de alto peso molecular, sobretudo por alterar a densidade da mistura. Quando se está próximo do ponto crítico, o sistema apresenta uma estrutura complexa de aglomerados (*clusters*), em que moléculas de soluto são rodeadas por moléculas de solvente. Consequência direta disto é que a densidade destes aglomerados é maior que a do restante do sistema. A introdução de um co-solvente altera o sistema supercrítico na medida em que modifica as interações entre soluto e solvente, originando pontes de hidrogênio ou mesmo complexos de transferência de carga elétrica, em que se enquadram as interações dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e dipolo induzido-dipolo induzido. Co-solventes podem ainda ser caracterizados por meio de parâmetros solvatocrômicos, que indicam seu potencial para polarização, para formar pontes de hidrogênio ou para doar e receber elétrons. Os autores conduziram experimentos com os sistemas binários limoneno - CO₂, citral - CO₂ e com os sistemas ternários limoneno - CO₂ - hexano e citral - CO₂ - hexano, utilizando o último composto como co-solvente, justamente para aumentar a solubilidade do limoneno e do citral. No entanto, não há um aumento significativo do rendimento, o que se deve provavelmente ao fato de a densidade do sistema não variar muito em relação aos sistemas binários.

A fim de aumentar a seletividade do processo, Dugo *et alii* (1995) estudaram vários adsorventes polares que pudessem reter os oxigenados dos óleos essenciais de laranja e de limão durante a dessorção do óleo por dióxido de carbono supercrítico, entre eles sílica gel, celita, carbonato de cálcio e de magnésio anidros. Experimentos preliminares provaram que a sílica gel era mais seletiva aos oxigenados do que em relação aos hidrocarbonetos. O equipamento utilizado consistia de um tubo capilar de 11cm de comprimento por 25 μ m de diâmetro interno, em que se colocavam 1,57g de sílica gel. Em seguida, injetavam-se 50 μ l de óleo, obtendo-se na dessorção principalmente duas frações: a primeira, denominada fração A, compunha-se principalmente de hidrocarbonetos (99,21%) com 0,02% de oxigenados e era dessorvida a 40°C e 12,2 MPa durante 20 minutos; já a segunda fração (B), tinha 27,76% de hidrocarbonetos e 59,53% de oxigenados, sendo, todavia, dessorvida em condições mais severas (60°C e 40,5 MPa) durante 100 minutos. Dentre as conclusões, os autores ressaltam que o extrato aromático (a fração B) mantém as características do óleo original.

Além do uso combinado de adsorção e extração, outros caminhos vem sendo trilhados na busca por métodos para destemperar o óleo de laranja. Chama a atenção o trabalho de Sato *et alii* (1995), em que se utiliza uma célula de extração acoplada a uma coluna de fracionamento onde se impõe um perfil de temperatura com fluxo de gás ascendente. Pretende-se, então, aumentar a seletividade do processo através da variação da solubilidade dos compostos ao longo da coluna. Partindo-se de misturas modelo de limoneno, linalol e citral - nome dado ao $C_{10}H_{16}O$, que é na realidade uma mistura de seus isômeros neral e geranial - (cada composto com 33% em peso), os autores submeteram o sistema a pressões entre 8,8 e 11,8 MPa e vazões de dióxido de carbono entre 0,091 e 0,512 g/s, sendo que a temperatura na coluna variava de 313 a 333 K. A variação de temperatura causou fracionamento na coluna por refluxo interno, em que os compostos menos solúveis no CO_2 condensavam e gotejavam à medida que o dióxido de carbono - tendo dissolvido compostos na célula de equilíbrio a 313 K - ascendia ao topo da coluna, uma vez que a solubilidade diminui com a temperatura quando se trabalha próximo ao ponto crítico. A Figura 2.8 ilustra a composição dos extratos em três situações diversas.

Nota-se, pelas curvas da Figura 2.8, que efetivamente a imposição de um perfil de temperatura na coluna de fracionamento leva a uma separação mais eficaz do óleo de laranja, por originar frações enriquecidas em linalol e citral, do que se estivesse simplesmente utilizando um extrator com uma temperatura fixa. Partindo-se destes resultados, os autores empregaram óleo de laranja ao invés das misturas modelo e, nas mesmas condições, obtiveram, a partir de 4 horas de extração, uma fração rica em oxigenados mas que ainda continha 49,7% de terpenos. Considerou-se o resultado satisfatório e animador para futuras pesquisas.

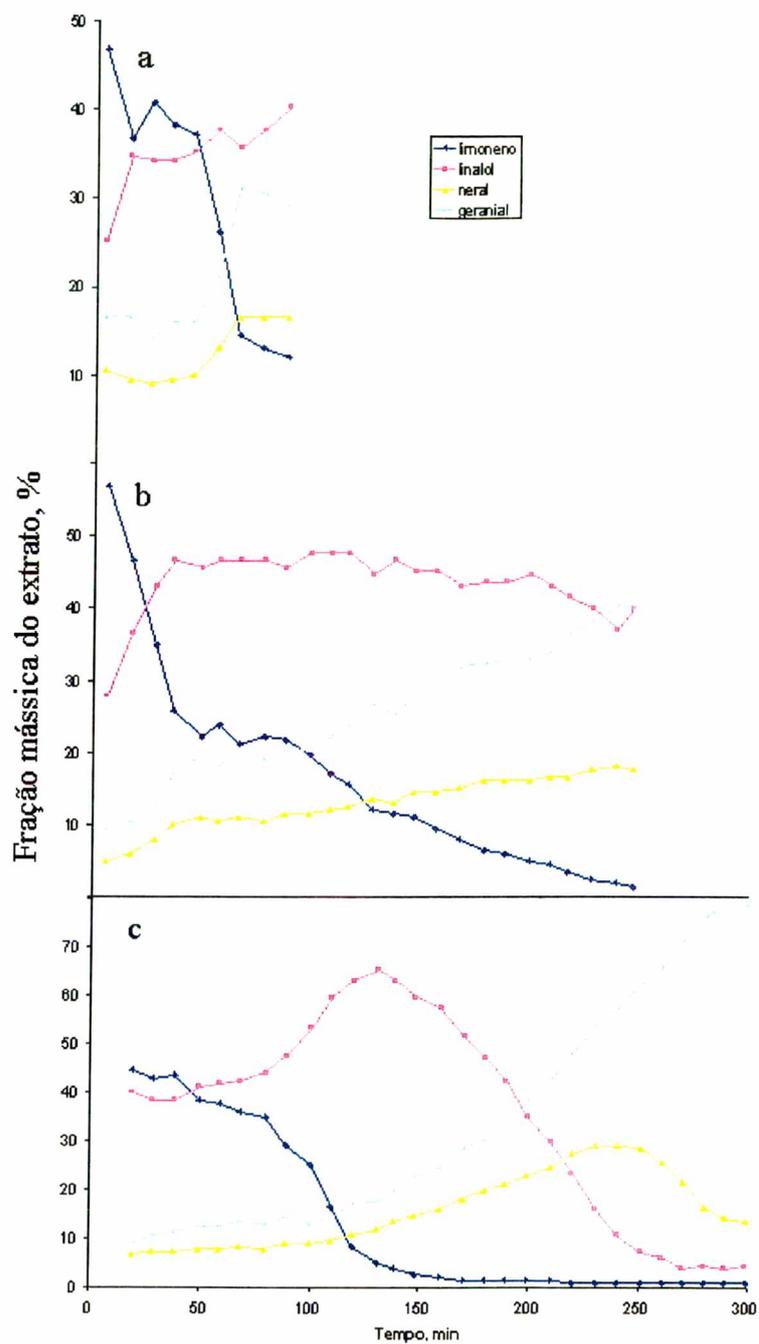


Figura 2.8 - Variações na composição dos extratos, com o extrator a 8,8 MPa e 0,302 g/s: (a) - coluna de fracionamento a 313 K; (b) - coluna de fracionamento a 333 K; (c) - perfil de temperatura imposto na coluna de fracionamento, variando de 313K na célula de equilíbrio a 333 K no topo da coluna (Sato *et alii*, 1995).

Em outro trabalho, os mesmos autores utilizaram um sistema de extração em contracorrente, em que o dióxido de carbono era bombeado de baixo para cima e alimentava-se o óleo de laranja ou a mistura modelo continuamente no topo da coluna (Sato *et alii*, 1996). O sistema operava a várias pressões e a uma temperatura de 333K. Perceberam-se efeitos da razão solvente/alimentação na taxa de extração - definida então como a relação entre as quantidades de limoneno extraído e limoneno alimentado -, na altura equivalente de prato teórico e na seletividade. A Figura 2.9 mostra a influência da razão entre solvente e alimentação na taxa de extração.

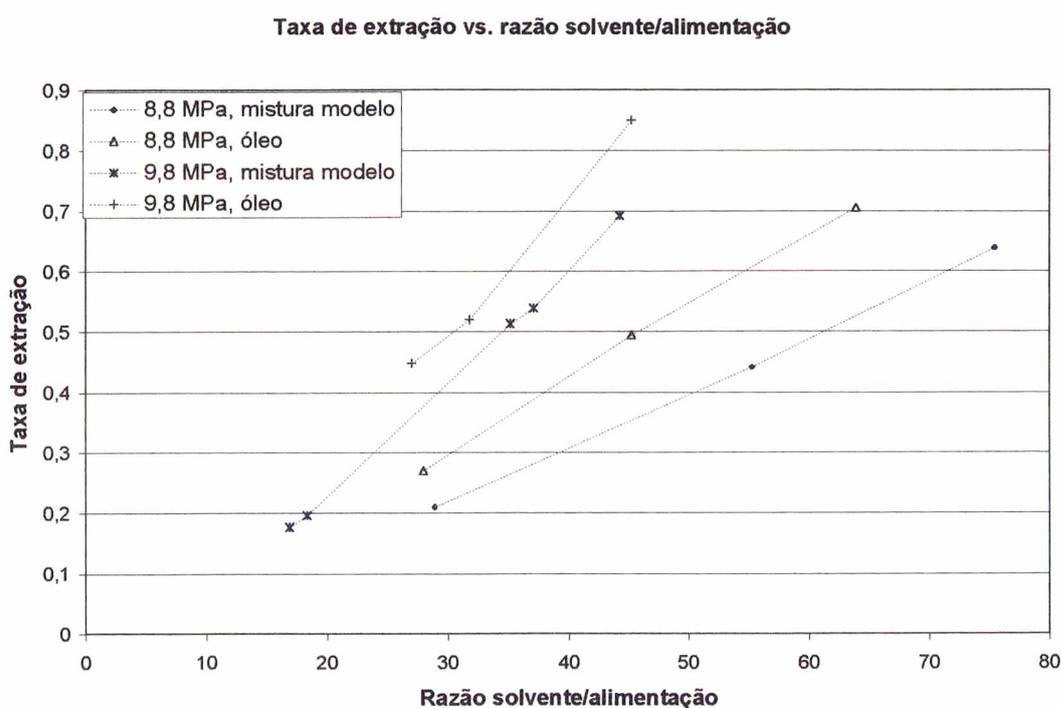


Figura 2.9 - Influência da razão solvente/alimentação (S/F) na taxa de extração (Sato *et alii*, 1996).

Tal processo contínuo levava aproximadamente duas horas para atingir o estado estacionário. Para uma relação fixa entre o dióxido de carbono e o produto, a taxa de extração assume valores maiores para o óleo (93,1% de limoneno e 0,68% de linalol) do que para a mistura modelo (80% em limoneno e 20% de linalol), em virtude da grande quantidade de limoneno, que é altamente solúvel em tais condições de temperatura e pressão. Traçando-se a melhor reta para cada uma das seqüências, fica evidente que a influência da razão solvente/alimentação é maior para o óleo, contudo o coeficiente angular de cada uma das curvas da Figura 2.9 engloba também a solubilidade, que por sua vez depende diretamente da pressão, assumindo portanto valores mais altos a pressões superiores. Por outro lado, com relação à seletividade, os efeitos da razão solvente/óleo alimentado mostram-se menos significativos,

conforme a Figura 2.10 a seguir.

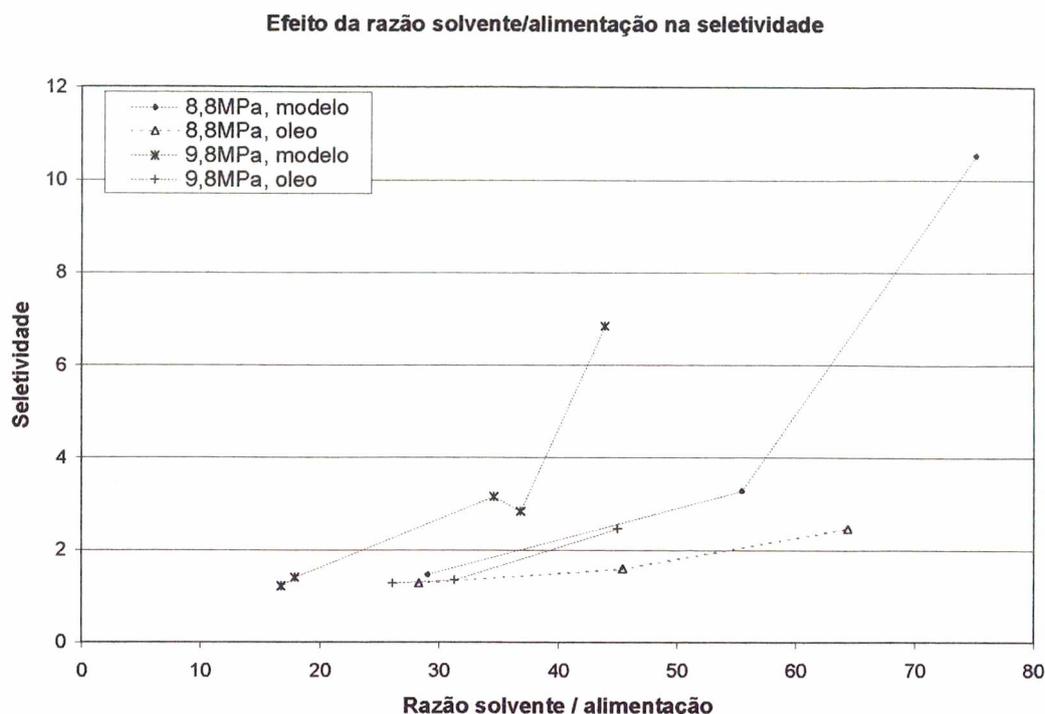


Figura 2.10 - Efeito da razão solvente/alimentação na seletividade (Sato *et alii*, 1996).

A seletividade foi calculada de acordo com a equação abaixo:

$$\text{seletividade} = \frac{(y_1 / x_1)}{(y_2 / x_2)} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

em que o índice 1 refere-se ao limoneno e o 2, ao linalol, sendo x a fração molar na fase líquida, coletada no fundo da coluna, e y, a fração molar na fase gasosa, coletada no topo.

Embora o rendimento da extração seja altamente influenciado pela razão solvente/alimentação quando se utiliza óleo, o mesmo não ocorre no que diz respeito a seletividade. Para os autores, as baixas seletividades podem ser consequência do elevado teor de terpenos e da interação entre os diversos solutos. Análises cromatográficas indicaram fator de concentração de oxigenados da ordem de 3,0 no refinado (para S/F = 64, 333K e 8,8 MPa), ao passo que, para ser aceito pelo mercado, o fator de concentração deve estar entre 5,0 e 10,0. Para aumentar tal fator, necessita-se aumentar a dispersão na interface líquido-vapor ou aumentar a razão solvente/óleo. Calculou-se também a altura específica para cada prato teórico (HETP) como função da razão entre o solvente e a massa de produto. Para a mistura modelo, por exemplo, à medida que S/F aumentava de 30 a 80 (a 8,8 MPa) ou de 20 a 40 (a 9,8 MPa), a

HETP decrescia linearmente de 3,7m a 0,6m. Assim, uma coluna maior também pode auxiliar na separação, pois o equipamento utilizado tem apenas 1,8m de altura, o que significa que dispõe de somente 3 pratos teóricos para a condição de separação mais eficiente.

Os mesmos autores (Sato *et alii*, 1996b), trabalhando ainda com óleo de casca de laranja, mostraram curvas de solubilidade, densidade e viscosidade para um sistema em semi-batelada. Observou-se que, para uma coluna de diâmetro interno igual a 20mm e altura de 2,4m, não havia alteração de equilíbrio enquanto se empregassem vazões mássicas de CO₂ entre 0,09 e 0,6 g/s, uma vez que a curva de extração não sofria alterações. Os autores então concluíram que, para aquele sistema, o equilíbrio se estabelecia instantaneamente.

2.4 Conclusão

De acordo com o exposto nas seções anteriores, a mera extração com dióxido de carbono supercrítico não é suficiente para fracionar o óleo de casca de laranja, composto principalmente por hidrocarbonetos terpênicos e por oxigenados. Os principais caminhos seguidos com o intuito de desterpenar o produto são a manipulação da solubilidade mediante variação da temperatura (Sato *et alii*, 1995) ou adição de co-solventes (Gironi e Lamberti, 1995) e o uso de dióxido de carbono supercrítico acoplado à adsorção, que foi objeto de estudo de numerosos trabalhos (Barth *et alii*, 1994; Dugo *et alii*, 1995; Reverchon, 1997b; entre outros).

O emprego combinado da extração supercrítica e da adsorção revela-se interessante quando se deseja separar classes de compostos. Por exemplo, nos óleos de cítricos, em que estão presentes moléculas polares e apolares, um solvente supercrítico apolar e um adsorvente polar propiciarão um fracionamento muito mais efetivo. Neste sentido, como já se mostrou na revisão bibliográfica, Barth *et alii* (1994) pretendiam desterpenar óleo de casca de limão, adsorvendo o produto em Kieselgel, para em seguida, passando dióxido de carbono pelo sistema a 40°C e a várias pressões, coletar três frações que se presumiam majoritárias em terpenos, oxigenados e ceras, respectivamente. No entanto, análises cromatográficas revelaram que a fração de ceras tinha um elevado teor de oxigenados, o que indica que as ceras bloqueiam os poros onde estão adsorvidos os oxigenados. Esta constatação também indica que o processo de adsorção por si só não é suficiente para fracionar de maneira efetiva os óleos essenciais, como fizeram Kirchner e Miller (1952) e Tzamtzis *et alii* (1990).

Por outro lado, uma vez misturado o óleo com um adsorvente polar, a dessorção dos oxigenados requer pressões mais elevadas. Dugo *et alii* (1995), após trabalharem com vários adsorventes, determinaram que a sílica gel era mais seletiva para os oxigenados dos óleos

essenciais de laranja e de limão. Procedia-se com a dessorção ao passar uma corrente de dióxido de carbono a 40°C e 12,2 MPa durante 20 minutos, após o que se coletava uma fração rica em hidrocarbonetos (99,21%). Já a segunda etapa de dessorção era conduzida a 60°C e 40,5 MPa, coletando-se uma amostra rica em oxigenados (59,53%), mas que ainda continha um teor de terpenos considerável (27,76%). Ainda que os autores não relacionem qualquer informação a respeito da presença ou não de ceras nos extratos, as altas pressões, tanto na primeira como na segunda etapa de dessorção, por serem elevadas, implicam baixa seletividade para os hidrocarbonetos pelo dióxido de carbono.

Mesmo quando ceras não se encontram presentes no sistema, os oxigenados devem ser removidos a altas pressões, como constatou Reverchon (1997b), ao adsorver limoneno, linalol e suas misturas em sílica gel. Para coletar o limoneno, foi necessário submeter o sistema a 75 bar e 40°C, ao passo que, para obter rapidamente o linalol, passou-se CO₂ a 200 bar e à mesma temperatura. O autor observou que, durante a adsorção de linalol, havia um grande desprendimento de calor, o que, naturalmente, vai exigir condições mais severas na etapa de dessorção.

O enfoque dado ao presente trabalho vem de encontro a esta última alternativa, em que uma corrente de dióxido de carbono flui através de uma coluna contendo óleo, solubilizando hidrocarbonetos, oxigenados e uma quantidade desprezível de ceras. A mistura deixa então esta coluna – chamada de célula de dissolução – e segue à coluna de fracionamento, empacotada com sílica gel. Desta forma, evita-se que as ceras bloqueiem os poros da sílica e o processo se torna mais seletivo, em virtude da afinidade relativa dos compostos pelo adsorvente e pelo fluido supercrítico.

O procedimento acima descrito foi empregado para o fracionamento de manteiga, com o intuito de remover o colesterol (Mohamed, 1997). Neste caso, carregou-se a célula de dissolução com 120 ml de óleo de manteiga e a coluna de fracionamento com 100g de alumina, que se revelou mais seletiva para o colesterol do que a sílica gel. Constatou-se que o sistema atingia o equilíbrio mesmo a vazões de CO₂ da ordem de 2 litros/min e chegou-se a reduzir o teor de colesterol em até 97% de seu teor inicial. O autor ainda empregou etano como solvente supercrítico, concluindo ser este melhor para o fracionamento, pela elevada solubilidade do óleo de manteiga e por permitir que se opere a pressões mais baixas.

O óleo de laranja obtido por prensagem a frio possui características similares ao óleo de manteiga, ou seja, compreende compostos polares, passíveis de adsorção por alumina ou sílica gel, e apolares, que têm maior afinidade pelo dióxido de carbono. Para fracionar o óleo de casca de laranja, há a necessidade de dividir a parte experimental em duas etapas. A primeira requer

somente o uso da célula de dissolução, com o intuito de obter a solubilidade do óleo em dióxido de carbono, bem como a composição dos extratos. Na segunda, por sua vez, empregam-se as duas colunas, ocorrendo desta forma o fracionamento propriamente dito. Conhecida a fração mássica dos componentes à entrada da coluna de fracionamento, grafica-se a massa de amostra coletada pelo volume acumulado de dióxido de carbono, o que possibilita, para cada composto, a obtenção da isoterma de equilíbrio mediante aplicação de modelos matemáticos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Introdução

O equipamento utilizado compreende duas colunas, contendo portanto uma a mais do que o sistema empregado por Spricigo (1998) para extrair óleo essencial de noz-moscada. Além disso, fizeram-se adaptações, uma vez que o processamento de óleos difere do processamento de matrizes sólidas.

Na primeira etapa deste trabalho, utilizou-se somente uma coluna, empregada como célula de dissolução, carregada com óleo de casca de laranja e pressurizada com dióxido de carbono, a fim de determinar dados de equilíbrio. Já a segunda etapa, por sua vez, compreendeu experimentos realizados com o equipamento completo, em que o dióxido de carbono, tendo solubilizado compostos do óleo na primeira coluna, fluía através da segunda coluna, empacotada com sílica gel com o intuito de reter os componentes dissolvidos no CO₂, provocando assim o fracionamento. Resolveu-se empregar esta metodologia ao invés de simplesmente misturar o óleo na sílica para em seguida dessorvê-lo, uma vez que trabalhos anteriores na literatura sugerem que as cêras presentes no óleo podem bloquear os poros do adsorvente, permitindo somente a dessorção dos oxigenados em condições severas de temperatura e pressão (Barth *et alii*, 1994). Este capítulo descreve o equipamento, bem como os procedimentos experimentais ao longo do trabalho.

Como métodos experimentais complementares, relacionam-se também os procedimentos para análises cromatográficas, para a porosimetria de mercúrio, efetuada com a finalidade de estudar a estrutura da sílica gel, e para determinar a porosidade dos leitos. Dedicam-se ainda uma seção aos cálculos da vazão volumétrica e dos parâmetros que dizem respeito aos modelos matemáticos, tais como coeficientes de dispersão axial e de transferência de massa.

3.2 Descrição do equipamento

A Figura 3.1 abaixo mostra o equipamento utilizado nos experimentos.

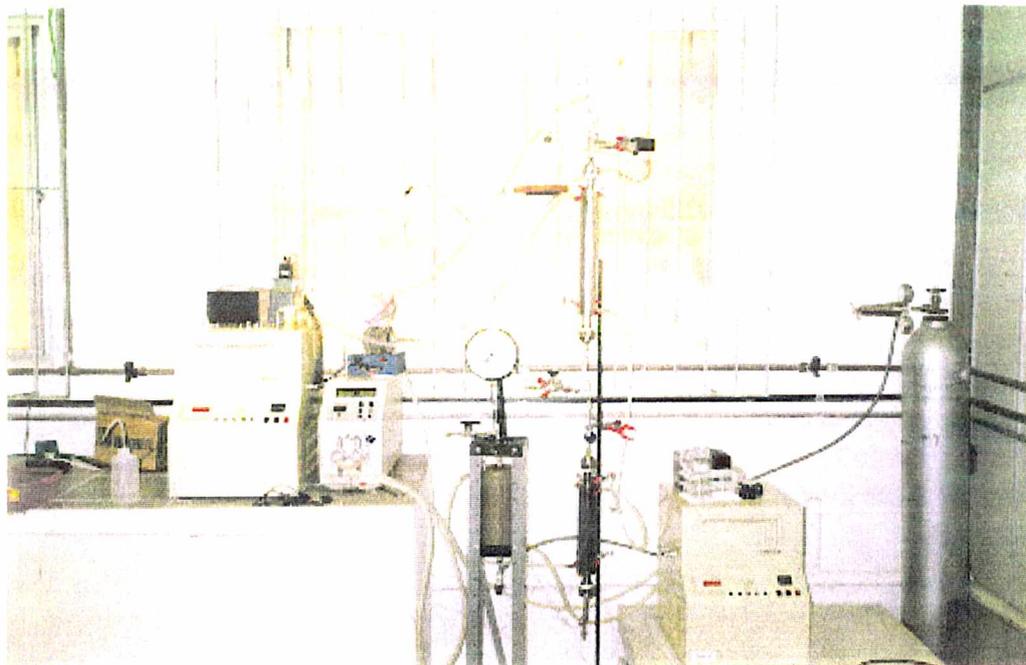


Figura 3.1 - Equipamento utilizado nos experimentos.

O esquema constante na Figura 3.2 elucida o funcionamento da unidade de extração.

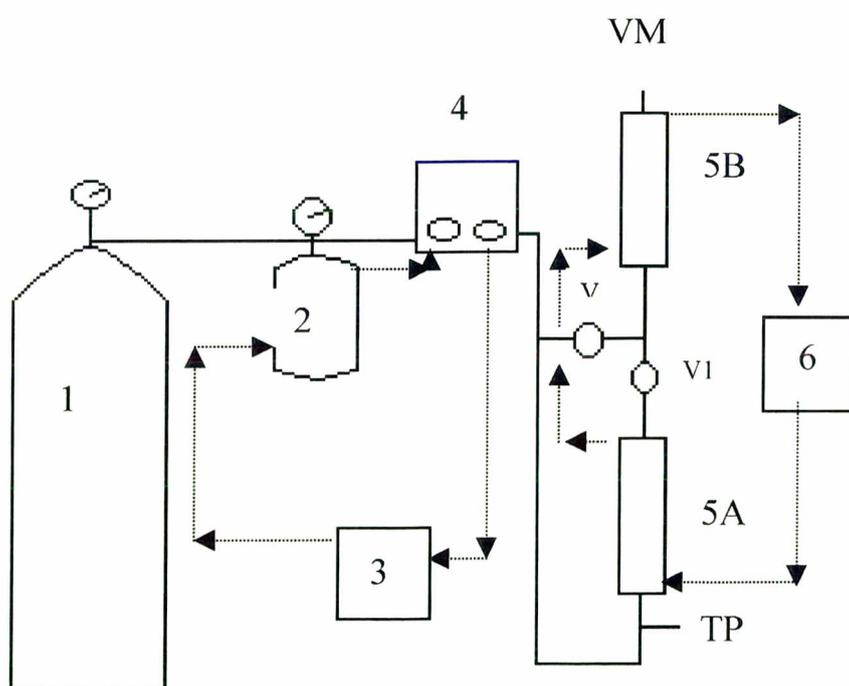


Figura 3.2 - Esquema da unidade de extração supercrítica.

Como se vê pela Figura 3.2, conecta-se o cilindro (1) com dióxido de carbono (99,9% de pureza, White Martins) a um tanque pulmão encamisado (2) em aço inox, conectado a um manômetro (escalas de 0 a 1400 psi, com precisão de ± 10 psi; e de 0 a 100 kp/cm^2 , com precisão de $\pm 0,5$ kp/cm^2). Um banho termostático (3) - modelo MQBTZ99-20, Microquímica, precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ - faz com que a água circule na camisa do tanque, resfriando ainda o cabeçote da bomba de alta pressão (4) - modelo 3200 P/F, Constametric/ Thermo Separation Products, fluxo máximo de $10\text{cm}^3/\text{min}$, pressão máxima de 400 bar - a fim de que o dióxido de carbono na linha esteja líquido, permitindo portanto o seu bombeamento. As linhas cheias indicam a tubulação por onde flui o dióxido de carbono, ao passo que as setas pontilhadas indicam o fluxo de água. Utilizaram-se duas colunas em série de aço inox, sendo que uma delas (5A) - Suprilab - possui 40 cm de altura e 2,1 cm de diâmetro interno, o que totaliza um volume de $138,5\text{ cm}^3$, utilizada como célula de dissolução. Por outro lado, a segunda coluna (5B) - Suprilab - empregada como coluna de fracionamento, tem 50,5 cm de altura e mesmo diâmetro da anterior, perfazendo $174,9\text{ cm}^3$ de volume. As extremidades das duas colunas possuem roscas para o encaixe de conexões e possibilitam que se adaptem - internamente - peneiras de aço inox de 200 mesh, permitindo que se opere com leito fixo de material sólido. Controla-se a temperatura de operação no sistema por meio de um banho termostático (6) - modelo MQBTZ99-20, Microquímica, precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Monitora-se a pressão na entrada da primeira coluna utilizando-se um transdutor de pressão (TP) - modelo HT 201, Smar, leitura com quatro casas decimais. Experimentos preliminares, descritos na Seção 3.3, referente ao procedimento experimental, demonstraram que a pressão se mantém constante ao longo de toda a linha de operação que se sucede à bomba quando as válvulas estão abertas, portanto não havia necessidade de medir esta propriedade à entrada de cada coluna. À saída da coluna de fracionamento adapta-se uma válvula micrométrica (VM) - modelo SS-31RS4, Whitey - envolvida por uma fita de aquecimento (modelo 5, Fisatom) com o intuito de evitar congelamento causado pela queda de pressão. Para coletar o extrato, utilizaram-se tubos de ensaio imersos em banho de gelo, sendo que cada tubo, após a retirada de amostras, era pesado em uma balança eletrônica digital (modelo AS200, OHAUS, precisão de $\pm 0,0001\text{g}$). A vazão de dióxido de carbono era calculada por meio de um bolhômetro. As válvulas V e V1 permitiam que se pressurizassem as colunas separadamente.

3.3 Procedimento experimental

Com o equipamento descrito na seção anterior realizaram-se dois tipos de ensaios que correspondem a cada uma das etapas do trabalho desenvolvido. A primeira etapa compreendia a obtenção de dados de equilíbrio, em que se utilizava somente a primeira coluna. Já a segunda etapa consistia no emprego da unidade completa, sendo que a composição da mistura soluto/solvente que entrava na segunda coluna havia sido determinada na primeira série de experimentos.

Na primeira etapa, portanto, carregava-se o extrator - previamente aquecido à temperatura de operação com o auxílio do banho termostatizado - com esferas de vidro e com 15 ml de óleo de casca de laranja. Já a presença das esferas de vidro justifica-se no sentido de aumentar a área de contato entre o solvente e o óleo, além de reduzir o volume efetivo do extrator, o que significa que, para atingir-se determinada pressão, reduz-se a massa necessária de dióxido de carbono. Uma vez fechada a coluna, abria-se lentamente a válvula do tanque pulmão, aumentando a pressão no sistema paulatinamente até que se estabelecesse o equilíbrio em toda a linha. Então, passava-se a bombear dióxido de carbono, que estava líquido (a aproximadamente 60 atm e 5 °C). Quando a célula chegava nas condições desejadas de operação, abria-se a válvula micrométrica, iniciando assim a dissolução. Como já se disse anteriormente, tal série de experimentos visava determinar a composição do extrato à saída da primeira coluna - e portanto à entrada da segunda na etapa seguinte -, além de auxiliar na seleção das condições de operação.

Na segunda série de experimentos, por sua vez, carregava-se igualmente a primeira coluna com esferas de vidro e óleo, sendo que a coluna de fracionamento era alimentada com aproximadamente 9g de sílica gel para cromatografia (Carlo Erba Reagenti, Montecatini Group, Milão, Itália, com teor máximo de impurezas inferior a 0,1%) - que se deixava secar na estufa por doze horas, pois continha em torno de 8% de umidade¹ - e seu volume era completado com esferas de vidro. Por meio do banho termostático, mantinham-se as duas colunas à temperatura de operação desejada, estando fechada, no entanto, a válvula globo (V1) que as conectava diretamente. Então, com a válvula (V) que ligava a bomba à segunda coluna aberta, iniciava-se a pressurização do sistema, conforme descrito no parágrafo anterior, sendo que a válvula micrométrica, desta vez, estava conectada à saída da segunda coluna. Desta forma, submetia-se tanto a célula de dissolução como a coluna de fracionamento, isoladamente, às mesmas condições

¹ A literatura, no entanto, recomenda que se use a sílica gel com 5% de umidade para desativar os sítios ativos do adsorvente, que podem causar reações de oxidação e isomerização dos terpenos (Marques, 1997).

de temperatura e pressão. Assim que o sistema estivesse na pressão de operação, fechava-se rapidamente a válvula V e abria-se a válvula V1, sendo aberta em seguida a válvula micrométrica, o que efetivamente dava início ao experimento. O tempo médio para a pressurização do sistema era 10 min.

Em intervalos de tempo pré-estabelecidos, trocavam-se os tubos de ensaio e determinava-se a massa de extrato em uma balança eletrônica de precisão.

Como somente se dispunha de um transdutor de pressão, efetuou-se uma modificação no equipamento - que, conforme se explica a seguir, mostrou-se desnecessária - para medir tal propriedade à entrada de cada extrator, de acordo com o esquema indicado na Figura 3.3, a seguir:

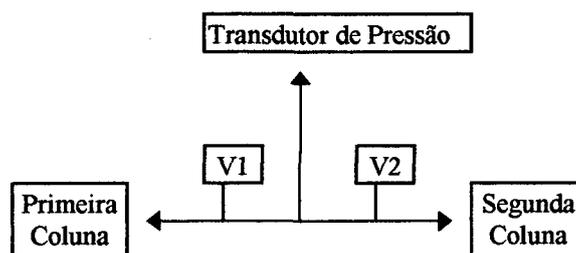


Figura 3.3 - Montagem para medir a pressão nas duas colunas.

Para medir então a pressão na primeira coluna, fechava-se a válvula globo V2 e abria-se a válvula V1, procedendo-se da mesma forma para a segunda coluna. Experimentos utilizando-se este método comprovaram, contudo, que a pressão se mantinha constante ao longo do equipamento e que um ponto de medida à entrada da primeira coluna era suficiente. Ademais, a freqüente mudança de fluxo de dióxido de carbono causada pelo manuseio das válvulas V e V1 provocava vazamentos nas conexões próximas ao transdutor, o que levou a abandonar esta técnica.

3.4. Procedimentos experimentais complementares

3.4.1 Porosimetria de mercúrio

A fim de determinar a porosidade da sílica gel, efetuou-se a porosimetria de mercúrio, no Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas dos Materiais². O procedimento consiste em colocar certa quantidade de amostra em um penetrômetro de mercúrio (Micromeritics Pore Sizer 9320), que é submetido a vácuo para eliminar todo o ar contido na amostra - onde se verificou a umidade da sílica gel - e em seguida, injeta-se mercúrio. À medida que se aumenta a pressão (etapa de intrusão), o mercúrio passa a preencher poros de menor diâmetro, até uma pressão máxima de 2000 atmosferas. Em seguida, passa-se a diminuir a pressão do sistema (extrusão) A Figura 3.4 mostra as curvas de intrusão e de extrusão do mercúrio.

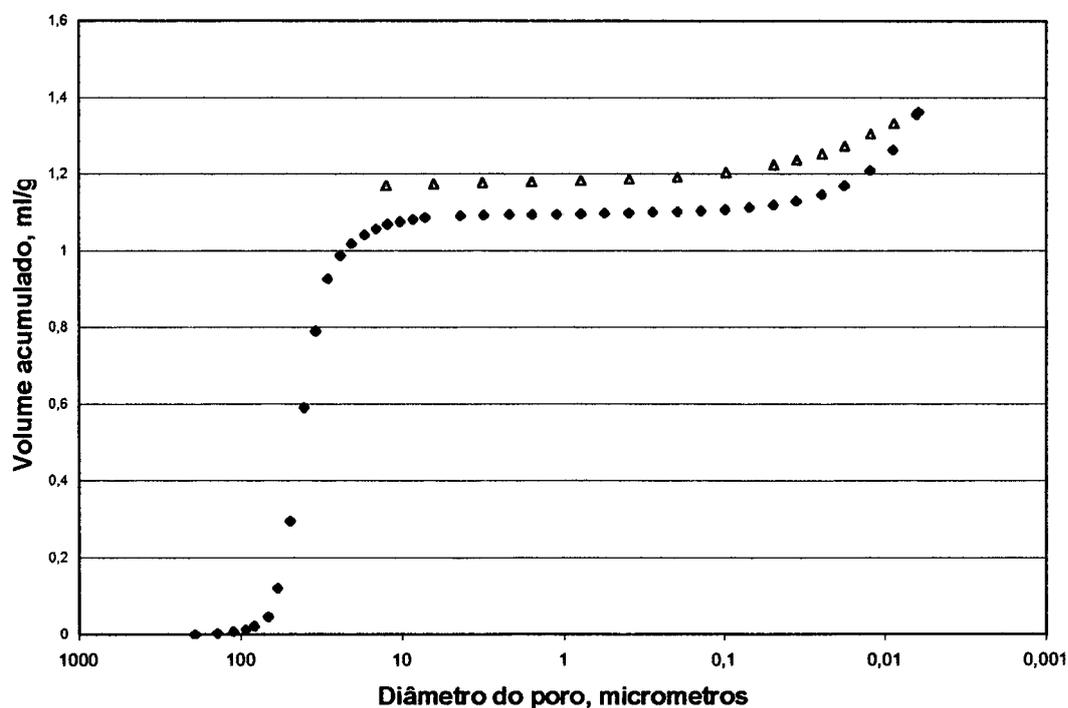


Figura 3.4 - Volume acumulado de mercúrio na amostra de sílica gel.

Nota-se que as curvas de intrusão e de extrusão não coincidem. Há que considerar que a estrutura porosa de um material não é regular e é muito possível que o único acesso a poros de diâmetro D , digamos, se dê por poros de diâmetro inferior d . Então, é natural concluir que o poro de diâmetro D somente será preenchido quando o mercúrio puder atingir os poros d . Tal

² LMPT, Departamento de Engenharia Mecânica (EMC), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

observação causa erros nas medidas, uma vez que tal volume será erroneamente computado como referente a poros cujo diâmetro é d e é uma das causas para a discrepância entre as curvas de intrusão e de extrusão. Por outro lado, o primeiro aumento da curva deve-se ao fato de o mercúrio vir a ocupar somente os espaços entre as partículas naquele intervalo de pressão. Em seguida, passa-se por um *plateau*, em que os poros entre $0,02 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$ efetivamente são preenchidos, após o que ocorre novamente uma significativa variação do volume acumulado de mercúrio. A Figura 3.5 mostra a superfície específica da sílica gel em escala logarítmica de acordo com o diâmetro dos poros.

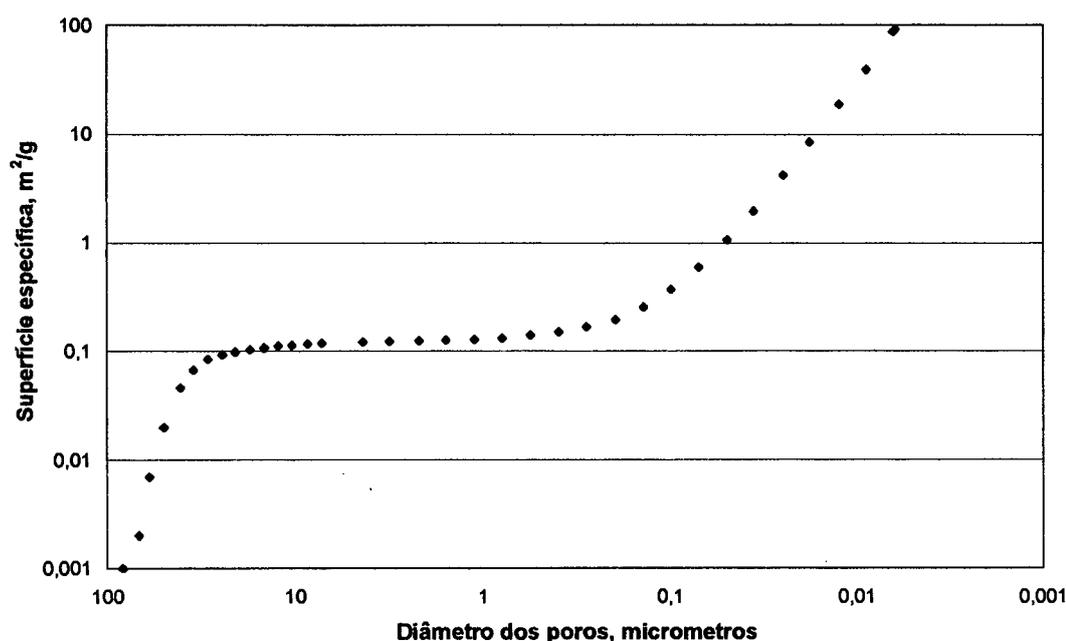


Figura 3.5 - Superfície específica da sílica gel vs. diâmetro do poro.

Pela curva da Figura 3.5, nota-se que a superfície específica aumenta de forma apreciável a partir de $0,02 \mu\text{m}$, o que indica a existência de poros de menor diâmetro. No entanto, por limitações do equipamento não foi possível comprovar tal hipótese, o que poderia ser feito com o auxílio de outras técnicas, que empregassem nitrogênio ou outros gases no lugar do mercúrio.

3.4.2 Determinação da porosidade do leito

A porosidade das colunas constitui um parâmetro relevante, uma vez que entra no cálculo do tempo de residência, da difusividade efetiva e do número adimensional de Péclet, como se vê adiante.

Para determinar a porosidade da primeira coluna, procedeu-se com a pesagem de 300 esferas de vidro (23,52 g), sendo que foram em seguida colocadas em uma proveta graduada de 50,0 ml ($\pm 0,5$ ml). O volume aparente das esferas obtido foi igual a 16,5 ml. Em seguida, adicionaram-se 20 ml de água. O volume total ficou em 29,5ml. Como a diferença entre o volume total e o volume aparente das esferas foi 13 ml, deduz-se que os 7ml de água restantes ocuparam os vazios entre as esferas. A porosidade (ϵ) deste sistema então é dada pela seguinte equação:

$$\epsilon = \frac{\text{volume de vazios}}{\text{volume aparente}} \quad (3.1)$$

Obtém-se o volume real das esferas da maneira a seguir:

$$V_{\text{esferas}} = (1 - \epsilon).V_{\text{ap}} \quad (3.2)$$

em que: V_{esferas} = volume real das esferas
 V_{ap} = volume aparente.

Mas o volume total das esferas também pode ser escrito da seguinte forma:

$$V_{\text{esferas}} = n.V_{\text{esfera}} = n.\frac{4}{3}\pi R^3 \quad (3.3)$$

em que n é o número de esferas e R , o raio de cada esfera. Por este procedimento, obtém-se o raio médio das esferas, que no caso é igual a 0,1967 cm ($\sim 0,2$ cm). Por outro lado, o número de esferas pode ser expresso pela relação:

$$n = \frac{m_{\text{esferas}}}{m_{\text{esfera}}} = \frac{V_{\text{esferas}}}{V_{\text{esfera}}} \quad (3.4)$$

Desta relação, vem a massa de cada esfera, que é igual a 0,0784g. Ainda pode-se escrever uma relação para o volume do leito, de acordo com a massa de esferas colocadas na coluna:

$$V_{\text{leito}} = n.V_{\text{esfera}} = \left(\frac{m_{\text{esferas}}}{m_{\text{esfera}}} \right).V_{\text{esfera}} \quad (3.5)$$

Para o presente caso, ao substituir-se tanto a massa como o volume médio de cada esfera, vem a seguinte equação:

$$V_{leito} = 0,4069 \cdot m_{esferas} \quad (3.6)$$

Sabendo que o extrator tem $138,5 \text{ cm}^3$ de volume, pode-se derivar uma equação para a porosidade do leito (ϵ_{b1}):

$$\epsilon_{b1} = 1 - \frac{V_{leito}}{V_{coluna}} \rightarrow \epsilon_{b1} = 1 - 0,0029 \cdot m_{esferas} \quad (3.7)$$

Já para o segundo extrator, procedeu-se da mesma maneira para calcular o diâmetro das esferas, pois, por limitações do laboratório, não havia esferas de igual diâmetro em quantidade suficiente para empacotar as duas colunas. Neste caso, pesaram-se 400 esferas (9,4615g) e, ao colocá-las na proveta de 50 ml, mediu-se um volume aparente de 6,5ml. Após adicionar 20 ml de água, o volume total atingiu 24 ml, portanto havia – descontado o volume aparente - 2,5 ml de água nos vazios entre as esferas. De acordo com as equações (3.1 a 3.4), estimou-se o raio médio destas esferas como igual a 0,134cm, sendo que cada uma pesava 0,0236g. O volume do segundo extrator é igual a $174,91 \text{ cm}^3$, sendo que sua porosidade (ϵ_{b2}) é função da massa de sílica gel alimentada ($\rho_{silica} = 0,4503 \text{ g/cm}^3$) e da massa de esferas. Pode-se portanto escrever a porosidade como:

$$\epsilon_{b2} = 1 - \frac{1}{V_{coluna}} \left(\frac{m_{silica}}{\rho_{silica}} + \frac{V_{esfera}}{m_{esfera}} m_{esferas} \right) \quad (3.8)$$

Substituindo os valores na expressão acima, chega-se à expressão:

$$\epsilon_{b2} = 1 - 0,01270 \cdot m_{silica} - 0,00244 m_{esferas} \quad (3.9)$$

Nos experimentos realizados, as porosidades ficavam em torno de 0,5 (ϵ_{b2}) e 0,4 (ϵ_{b1}).

3.4.3 Análises cromatográficas

Ao analisar o óleo de laranja por cromatografia gasosa, percebeu-se que o pico referente ao limoneno extrapolava a escala, impedindo que se calculasse sua concentração. Havia a necessidade de diluir as amostras em um solvente orgânico, no entanto, como a concentração do componente é elevada, da ordem de 96%, uma mera diluição faria com que as frações mássicas dos demais compostos presentes no óleo se aproximassem de valores nulos, ao mesmo tempo que o limoneno atingiria 100%. Pensou-se então em adicionar ao óleo uma quantidade fixa de naftaleno para em seguida diluir a mistura em clorofórmio. A razão entre as áreas dos picos é diretamente proporcional à razão entre as concentrações e, desta forma, obtém-se facilmente a quantidade de limoneno presente na amostra através de uma curva de calibração. De posse de tal informação, em outra análise, injetava-se o óleo (ou o extrato) puro a fim de quantificar os outros compostos. Portanto, para um componente j , calcula-se a fração mássica da seguinte forma:

$$\frac{x_j}{1 - x_{\text{limoneno}}} = \frac{A_j}{\sum_{i=1}^n A_i} \quad (3.10)$$

em que A_i é a área do pico referente ao composto i .

Empregou-se no cromatógrafo (Shimadzu, modelo GC-17A) uma coluna de sílica fundida (Chrompack, modelo CPSil-5CB) de dimensões 50m x 0,32 mm d.i., e com fenila como fase estacionária (5%) de espessura 0,25 μm . Para a combustão usou-se uma mistura de H_2 e ar, ao passo que N_2 era o gás de arraste. O volume de amostra injetada no cromatógrafo foi de 1,0 μl e manteve-se a temperatura no detector a 300°C. Para quantificar o limoneno, a temperatura no injetor era 200°C e programou-se a temperatura para variar de 60°C a 250°C a uma taxa de 10°C/min, enquanto a taxa de *split* era 1:80. Para os outros compostos, o injetor estava a 250°C, a temperatura iniciava a 75°C, mantendo-se assim por 10 min, e em seguida aumentava à razão de 6°C/min, até atingir 200°C. Neste caso, a taxa de *split* era 1:40. A cada procedimento de análise, as condições do cromatógrafo facultavam a melhor condição de separação.

3.5 Procedimentos de cálculo

Os procedimentos descritos nesta seção destinam-se ao cálculo da vazão volumétrica e dos parâmetros dos modelos representativos do processo, que são os coeficientes de transferência de massa e o de dispersão axial.

3.5.1 Determinação da vazão volumétrica no interior das colunas

Determinou-se a vazão volumétrica de CO₂ por meio de um bolhômetro adaptado à saída do extrator. No bolhômetro, que se constituía de uma proveta graduada de 100ml, com subdivisões de 0,2ml, marcava-se o tempo que uma bolha de sabão levava para percorrer 60ml. Após cada troca de tubo de ensaio, tirava-se o tempo médio, calculando assim a vazão e o volume de gás naquele intervalo de tempo. Por um balanço de massa, pode-se calcular a vazão volumétrica no interior do extrator, conforme a equação a seguir:

$$Q_{extrator} = \frac{Q_{atm} \rho_{CO_2, atm}}{\rho_{CO_2, extrator}} \quad (3.11)$$

em que:

- $Q_{extrator}$ = vazão volumétrica do CO₂ nas condições de extração, m³/s;
- Q_{atm} = vazão volumétrica do CO₂ nas condições ambientes, m³/s;
- $\rho_{CO_2, atm}$ = massa específica do CO₂ nas condições ambientes, kg/m³;
- $\rho_{CO_2, extrator}$ = massa específica do CO₂ nas condições de extração, kg/m³.

A massa específica do CO₂, tanto nas condições de extração como nas condições ambientais, foi calculada a partir de tabelas de volume específico (Angus *et alii*, 1976).

Para calcular a velocidade superficial (u) do solvente no extrator, a vazão obtida anteriormente foi dividida pela área da seção transversal da coluna:

$$u = \frac{Q_{extrator}}{\pi D^2 / 4} \quad (3.12)$$

onde: u = velocidade superficial do CO₂, m/s;

D = diâmetro do extrator, m.

Obtém-se a velocidade intersticial (v , expressa em m/s) através da razão entre a velocidade superficial e a porosidade do leito (ϵ):

$$v = \frac{u}{\epsilon} \quad (3.13)$$

Finalmente, ao dividir-se a altura do leito pela velocidade intersticial, tem-se o tempo de residência no extrator:

$$\tau = \frac{L}{v} \quad (3.14)$$

onde: L = altura do leito, m;

τ = tempo de residência do CO_2 no extrator, s.

3.5.2 Cálculo da viscosidade do CO_2

A viscosidade dinâmica do dióxido de carbono é necessária para os cálculos do número de Reynolds e do coeficiente de dispersão axial. Spricigo (1998) utilizou a correlação de Altunin e Sakhabetdinov, válida para temperaturas entre 220 e 1300 K e pressões até 1200 bar, para calcular tal propriedade, de acordo com as equações a seguir:

$$\mu = \mu_0 \exp \sum_{i=1}^4 \sum_{j=0}^1 \frac{a_{ij} \rho_r^i}{T_r^j} \quad (3.15)$$

$$\mu_0 = T_r^{0,5} \left(27,2246461 - \frac{16,6346068}{T_r} + \frac{4,66920556}{T_r^2} \right) \quad (3.16)$$

onde: T_r = temperatura reduzida;

ρ_r = massa específica do CO_2 reduzida;

μ = viscosidade do CO_2 na pressão e temperatura do sistema, $\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$;

μ_0 = viscosidade do CO_2 a baixa pressão, $\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$.

Sovová e Procházka (1993) apresentam os coeficientes a_{ij} da série presente na equação 3.15, que estão relacionados na Tabela 3.1 a seguir.

Tabela 3.1 – Coeficientes da equação de Antunin e Sakhabetdinov para o cálculo da viscosidade do CO₂.

i	a_{i0}	a_{i1}
1	0,248566120	0,004894942
2	-0,37330066	1,227534880
3	0,363854523	-0,774229021
4	-0,0639070755	0,142507049

Os valores obtidos para a viscosidade dinâmica estão de acordo com as curvas apresentadas por Sarrade *et alii* (1996), que acoplaram a extração supercrítica à nanofiltração com o objetivo de separar o soluto do fluido ainda no estado supercrítico.

3.5.3 Cálculo do coeficiente de dispersão axial

Os modelos matemáticos utilizados para descrever a coluna de fracionamento envolvem transferência de massa por convecção e dispersão axial, como se discute na seção referente aos modelos matemáticos. Para o cálculo do coeficiente de dispersão axial, utilizou-se uma correlação disponível na literatura (Tan e Liou, 1989), representada pela equação a seguir:

$$E = \frac{\mu}{\rho} 1,304 \text{Re}^{0,772} \quad (3.17)$$

em que:

- E = $\epsilon_b \cdot D_{ax}$
- ϵ_b = porosidade do leito;
- D_{ax} = coeficiente de dispersão axial, cm²/s;
- μ = viscosidade dinâmica do CO₂, cP;
- ρ = massa específica do CO₂, kg/m³.

Obteve-se a viscosidade dinâmica do dióxido de carbono conforme foi descrito anteriormente.

Os autores englobaram tanto ε_b como D_{ax} em um coeficiente de dispersão axial E. Para o presente trabalho, optou-se por desmembrar o termo, embora não haja maiores conseqüências advindas de tal mudança. No entanto, trabalhos posteriores (Catchpole *et alii*, 1996), em que se analisou o efeito da dispersão axial sobre perturbações pulsos de esqualeno, ácidos benzóico e oleico, ressaltam a importância da massa molecular do soluto sobre tal parâmetro. Rodrigues *et alii* (1996), por sua vez, admitem que o coeficiente de dispersão axial depende tanto da difusividade molecular como dos efeitos convectivos no leito.

O número de Reynolds na expressão refere-se à partícula, calculado da seguinte forma:

$$Re = \frac{d_p u \rho}{\mu} \quad (3.18)$$

em que d_p é o diâmetro da partícula e u , a velocidade superficial, calculada na seção anterior. Depois de ter sido empacotada com certa quantidade de sílica gel, preencheu-se o volume restante da coluna de fracionamento com esferas de vidro. Optou-se por dividir o sistema em duas semi-colunas fictícias, já que a coluna de fracionamento constitui-se de dois leitos diversos, calculando-se o coeficiente de dispersão axial para cada uma delas. Os modelos matemáticos têm como um de seus parâmetros o número adimensional de Péclet, definido da seguinte forma para leitos empacotados (Cussler, 1984):

$$Pe = \frac{u.L}{\varepsilon_b D_{ax}} \quad (3.19)$$

em que L representa o comprimento de cada semi coluna. O número de Péclet, tal como definido neste trabalho, vem relativizar o transporte causado por convecção e aquele provocado pela dispersão ao longo da coluna.

3.5.4 Cálculo do coeficiente de transferência de massa

Dentre os modelos utilizados para simular a coluna de fracionamento, o da força motriz linear tem, como um de seus parâmetros, o coeficiente de transferência de massa, que vem

condicionar a troca de matéria entre o fluido supercrítico e as partículas de sílica gel. Tal coeficiente (K) depende da difusividade efetiva de cada composto no dióxido de carbono supercrítico, de acordo com a seguinte relação (Davesac, 1997):

$$K = 15 \frac{D_{ef}}{R_p^2} \quad (3.20)$$

em que R_p é o raio da partícula. Calcula-se a difusividade efetiva (D_{ef}) da seguinte forma (Pinto, 1994):

$$D_{ef} = \varepsilon_b \frac{D_{AB}}{\chi} \quad (3.21)$$

Na equação anterior, D_{AB} representa o coeficiente de difusão molecular, função do volume molar do composto em questão, entre outros parâmetros, e χ é a tortuosidade das partículas, cujo valor pode ser determinado através dos dados da porosimetria de mercúrio. As seções seguintes dedicam-se ao cálculo de cada um destes parâmetros, com o intuito de chegar-se ao valor do coeficiente de transferência de massa para cada um dos compostos identificados por meio de espectrometria.

3.5.4.1 Cálculo da tortuosidade das partículas de sílica gel

Ao considerar-se a difusão de um componente qualquer em um poro, rapidamente conclui-se que o processo se torna mais difícil na medida em que esse poro for tortuoso, ou seja, quanto mais sua geometria se afastar daquela característica de um poro cilíndrico e regular. No entanto, a difusão opera de maneiras diversas para os estados não estacionário e estacionário. No primeiro caso, o componente tende a difundir-se igualmente por toda a matriz sólida, preenchendo todos os poros, até mesmo aqueles bloqueados em alguma extremidade. Uma vez atingido o regime permanente, o soluto se difunde de forma preferencial pelas seções livres, onde há um gradiente de concentração, seções que constituem tão somente caminhos em que o transporte se dá livremente, não sendo portanto impedido por acidentes tais como poros fechados. Com o intuito de facilitar o cálculo, contudo, optou-se por utilizar uma equação da tortuosidade considerando-se que o sistema tenha atingido o estado estacionário

Ao imaginar-se uma matriz sólida como sendo uma associação de poros de diferentes diâmetros, chega-se à equação 3.22, já escrita em termos de volumes e diâmetros de poros, adequada portanto para os dados da porosimetria de mercúrio (Pinto, 1994).

$$\chi = \frac{\sum_{i=1}^n V_i}{\sum_{i=1}^n d_i^4 \left(\frac{\sum_{i=1}^n V_i}{\sum_{i=1}^n d_i^2} \right)^2} \quad (3.22)$$

em que V_i é o volume correspondente aos poros de diâmetro d_i . Medidas da difusividade efetiva e sua comparação com coeficientes de difusão binários para diferentes compostos indicam que a tortuosidade deveria ser escrita de acordo com a estrutura da molécula transportada, pois na estrutura porosa os caminhos preferenciais são diversos para compostos cíclicos e acíclicos, por exemplo (Sato *et alii*, 1998).

3.5.4.2 Cálculo do volume molar para os compostos identificados

O cálculo da difusividade envolve o volume molar do soluto, que se estima mediante o emprego de métodos de contribuição de grupos (Reid *et alii*, 1987). O método de Schroeder, o mais simples, fornece bons resultados, exceto para líquidos altamente associados, sendo que foi ampliado para prever também os volumes molares de compostos com ligações triplas, enxofre ou halogênios. O método de Le Bas, utilizado no presente trabalho, representa um refinamento da regra de Schroeder, aparentando ser mais geral e mais preciso para a maioria das moléculas. A literatura indica, todavia, o método de Tyn e Caulus como ainda mais preciso que as regras de contribuição de Schroeder e Le Bas, no entanto seu cálculo requer o volume crítico da substância em questão e, conseqüentemente, o uso de uma tabela confiável de tal propriedade.

Os valores calculados para cada um dos compostos identificados se encontram na Tabela 3.2 a seguir, de acordo com a Tabela 3.8, apresentada em Reid *et alii* (1987).

Tabela 3.2 - Volumes molares dos compostos identificados.

Composto	Volume molar, cm ³ /gmol
Limoneno	192,2
Linalol	222,0
Nonanal	207,2
Geranial	236,8
β Ocimeno	207,2

3.5.4.3 Cálculo do coeficiente de difusão molecular

Grosso modo, os métodos para predizer difusividades para sistemas supercríticos derivam ou da teoria cinética, ou da teoria hidrodinâmica. Os modelos cinéticos têm por objetivo calcular o efeito da pressão na difusividade de gases densos, admitindo as moléculas do fluido como esferas rígidas que se comportam de maneira similar àquelas dos gases a baixas pressões, contudo com colisões muito mais frequentes. Já a teoria hidrodinâmica apresenta resultados mais compatíveis com a realidade, pois engloba tanto a viscosidade do solvente como o volume molar do soluto (Ferreira, 1996).

Dentre os modelos hidrodinâmicos, a expressão mais recorrente para calcular a difusividade de compostos em fluidos supercríticos é a correlação de Wilke-Chang (Riazi e Whitson, 1993), utilizada no presente trabalho:

$$D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\phi M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (3.23)$$

em que:

- D_{AB} = coeficiente de difusão binária, cm²/s;
- M_B = massa molecular do solvente;
- T = temperatura, K;
- V_A = volume molar do soluto, cm³/gmol;
- ϕ = fator de associação para o solvente (1,0 para o CO₂), adimensional;
- μ_B = viscosidade do solvente nas condições do sistema, cP.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo dedica-se integralmente à exposição dos resultados experimentais e a sua discussão, apresentando também os dados obtidos através de simulação. As próximas seções tratam dos experimentos preliminares (a 40°C e com pressões entre 80 e 90 bar), da obtenção da isoterma de equilíbrio a 50°C, ao variar a pressão entre 65 e 100 bar, empregando-se somente a primeira coluna, do acoplamento das colunas de dissolução e de fracionamento, além das discussões referentes aos modelos matemáticos, cujo emprego foi necessário a fim de que se determinasse a constante da isoterma de equilíbrio de adsorção para cada um dos compostos identificados.

4.1 Experimentos preliminares

Uma das vantagens da tecnologia dos fluidos supercríticos é a possibilidade de operação a baixas temperaturas, o que evita a degradação térmica dos produtos naturais e, conseqüentemente, propicia a obtenção de extratos de alta qualidade e pureza. Neste sentido, procurou-se operar o sistema a 40°C¹. Além disso, necessitava-se avaliar a importância de diversos fatores, tais como necessidade de tempo de repouso, ou mais precisamente tempo estático de dissolução, para o sistema atingir o equilíbrio e influência da quantidade de óleo no rendimento do processo. Comparam-se os dados obtidos com curvas disponíveis na literatura.

Como já se disse no capítulo referente aos materiais e métodos, a primeira etapa do trabalho compreendia o uso de somente uma coluna, que funcionasse como uma célula de dissolução, a fim de determinar a composição das amostras à sua saída.

Com o intuito de avaliar a importância do tempo de contato entre as fases líquida e supercrítica, alimentaram-se 25 ml de óleo de casca de laranja na coluna previamente empacotada com esferas de vidro, sendo que se pressurizou o sistema a 80 bar. Em um dos experimentos, assim que a pressão atingiu o valor desejado, abriu-se a válvula micrométrica e passou-se a coletar as amostras. No outro experimento, no entanto, deixou-se o sistema em repouso por duas horas, para em seguida dar início à retirada de amostras. A Figura 4.1 ilustra o comportamento das curvas de dissolução nestas duas condições, sendo que se manteve a vazão de CO₂ em 100 ml/min.

¹ Como a temperatura crítica do CO₂ é 31,2°C (de acordo com a Tabela 2.3), consideram-se baixas temperaturas aquelas logo acima do ponto crítico. A princípio selecionou-se 40°C para efeitos de comparação com dados de equilíbrio constantes na literatura.

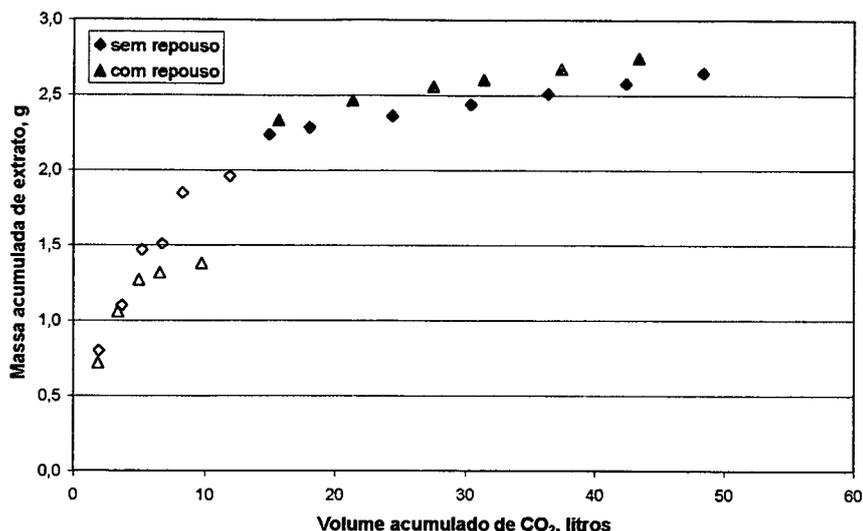


Figura 4.1 – Massa acumulada de óleo vs. volume acumulado de CO₂, com e sem tempo de repouso a 40°C. Símbolos com fundo branco indicam amostras da coloração do óleo original.

Na primeira etapa dos experimentos, as amostras coletadas tinham a cor do óleo original, o que levou a concluir que se tratava de mero arraste do produto pelo fluido. A partir de 150 minutos do início de cada corrida², observou-se que as amostras eram incolores, sendo portanto resultantes da solubilização de componentes do óleo. Ao graficar-se a concentração de extrato – a razão entre a massa de cada amostra e a massa de fluido – pelo volume de CO₂ acumulado, a etapa de arraste fica mais evidente, conforme se vê na Figura 4.2.

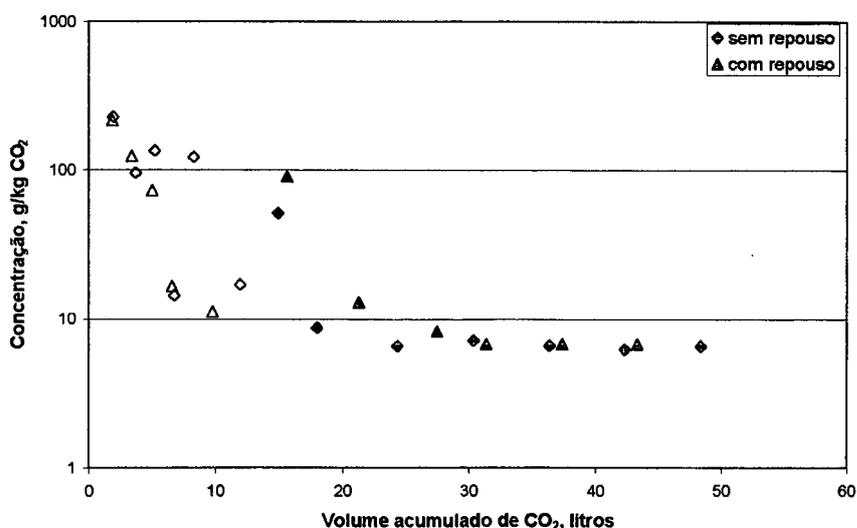


Figura 4.2 – Concentração de extrato vs. volume acumulado de CO₂, com e sem tempo de repouso a 40°C. Símbolos com fundo branco indicam amostras da coloração do óleo original.

² aproximadamente 15 litros de CO₂ acumulado.

A partir da Figura 4.2, pode-se notar que a concentração das primeiras amostras é muito maior do que aquela obtida no equilíbrio, quando tende a um valor constante. A partir de 15 litros de CO_2 acumulado, no entanto, as amostras coletadas se apresentavam incolores, indicando que o período de arraste havia encerrado e que a massa coletada se devia tão somente à solubilização do óleo. Nesta etapa (símbolos cheios), pela inclinação da melhor reta na Figura 4.1, chega-se ao valor da concentração de equilíbrio, quando se divide o coeficiente angular pela massa específica do dióxido de carbono nas condições de medida de volume, ou seja a pressão atmosférica e a 25°C . Para o experimento sem repouso, a concentração foi de $6,72 \text{ g/kg}$ de CO_2 , ao passo que para a corrida com repouso obteve-se um valor de $7,11 \text{ g/kg}$. O desvio entre os dois valores, inferior a 6%, pode ser atribuído a erros experimentais, concluindo-se portanto que, ao contrário do que ocorre quando se processam matrizes sólidas, o equilíbrio entre as fases líquida e supercrítica neste caso é instantâneo. As esferas de vidro auxiliam diretamente na extração, pois parte do óleo está impregnado em sua superfície externa, havendo maior área de contato entre as fases, o que facilita o equilíbrio.

Levantou-se a hipótese de o arraste de óleo pelo CO_2 dar-se em virtude de um excedente do produto na coluna, e então efetuou-se um experimento com um volume menor de amostra. As curvas constantes na Figura 4.3 mostram o rendimento da extração nas mesmas condições de pressão e vazão do gráfico anterior, contudo para 15ml e 25 ml de óleo, sem submeter o sistema a repouso.

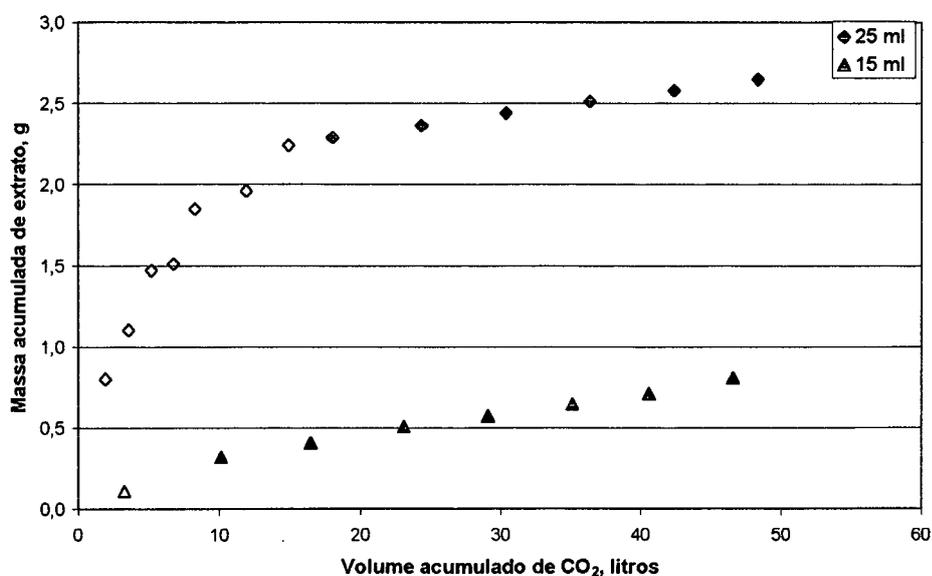


Figura 4.3 - Influência do volume de óleo no processo a 40°C . Símbolos com fundo branco indicam amostras da coloração do óleo original.

O primeiro aspecto interessante a ser ressaltado é que, na curva referente a 15 ml de óleo, somente a primeira fração – coletada 15 min após o início do experimento – tinha a cor do material original, sendo que todas as demais eram incolores, ao contrário do que ocorria quando se utilizava um volume maior de amostra. Da mesma forma que para a Figura 4.1, graficou-se a concentração versus o volume acumulado de CO₂, sendo apresentadas as curvas na Figura 4.4.

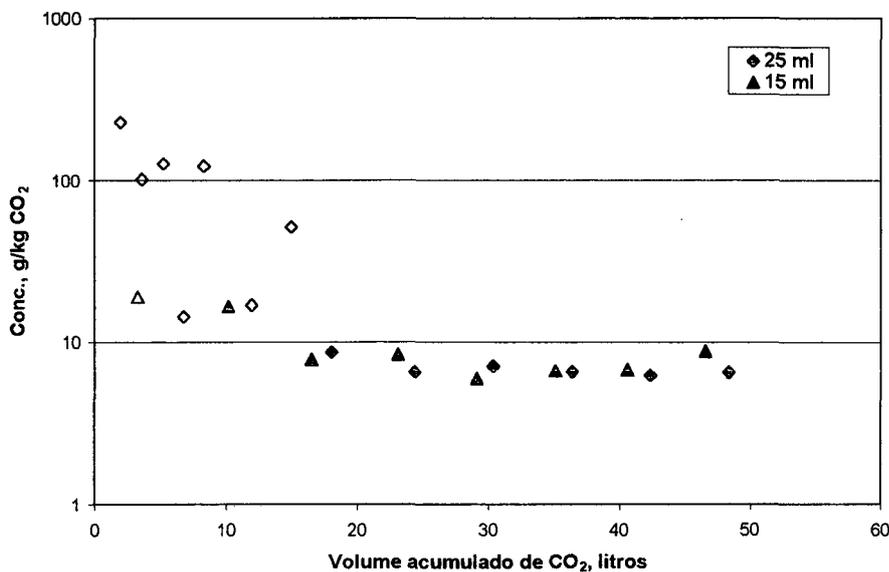


Figura 4.4 – Concentração de extrato vs. volume acumulado de CO₂, para diferentes volumes de óleo a 40°C. Símbolos com fundo branco indicam amostras da coloração do óleo original.

Na Figura 4.4, para 25 ml de volume inicial de óleo, as primeiras frações coletadas apresentam concentrações acima de 100 g/kg CO₂, valor demasiado alto se comparado aos dados da literatura (Stahl e Gerard, 1985; Büdich *et alii*, 1996), que comprova o arraste presente no sistema. O arraste, além de dificultar a medida dos dados de equilíbrio, provoca a perda do material sem qualquer fracionamento, o que não é desejável. Desta forma, decidiu-se trabalhar com 15ml de óleo nos experimentos seguintes.

Com o intuito de obter a isoterma de equilíbrio a 40°C, fizeram-se experimentos a 85 e a 90 bar. A Figura 4.5 a seguir mostra a massa acumulada de óleo dissolvido variando-se a pressão do sistema, ainda para vazão de CO₂ igual a 100 ml/min.

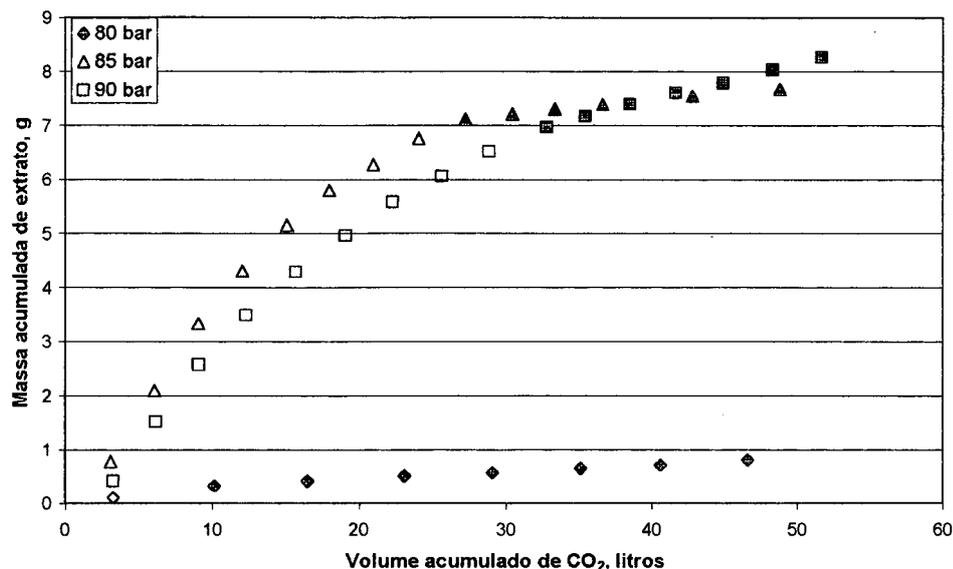


Figura 4.5 - Rendimento das extrações de acordo com a pressão a 40°C. Símbolos com fundo branco indicam amostras da coloração do óleo original.

Da mesma forma que o experimento efetuado com 25 ml de óleo, as corridas experimentais a pressões superiores a 80 bar mostraram uma região em que ocorre arraste, caracterizado por elevados valores de concentração de extrato, seguida de um período de taxa constante, em que se considera que o sistema opera no equilíbrio, sendo as amostras então coletadas incolores. A Tabela 4.1 relaciona os dados de equilíbrio obtidos em tais experimentos, calculados a partir do momento em que o sistema passou à etapa de extração constante (para 85 bar, a partir de 28 litros de CO₂; para 90 bar, a partir de 32 litros de CO₂).

Tabela 4.1 - Concentrações de óleo obtidas para o período de taxa constante, de acordo com a pressão.

Pressão, bar	Massa específica do CO ₂ , kg/litro	Concentração de equilíbrio, g/kg CO ₂
80	0,2915	7,36
85	0,4000	14,37
90	0,4630	37,54

Para sistemas com CO₂ de densidade próxima à do óleo que se deseja solubilizar, a literatura (McHugh e Krukonis, 1994) cita como uma desvantagem do método dinâmico o possível arraste do soluto pela fase supercrítica, o que invariavelmente conduz a dados

equivocados de equilíbrio. Já Sato *et alii* (1995) ressaltam que, para o óleo de laranja, não ocorre fracionamento algum se o sistema está a 40°C e pressão igual ou superior a 8,8 MPa.

Nota-se claramente um aumento considerável da concentração com a pressão. Com o intuito de verificar se tais dados estão de acordo com o demonstrado na literatura, compararam-se as concentrações obtidas com a isoterma de solubilidade do limoneno em dióxido de carbono a 40°C (Stahl e Gerard, 1985), na Figura 4.6 a seguir.

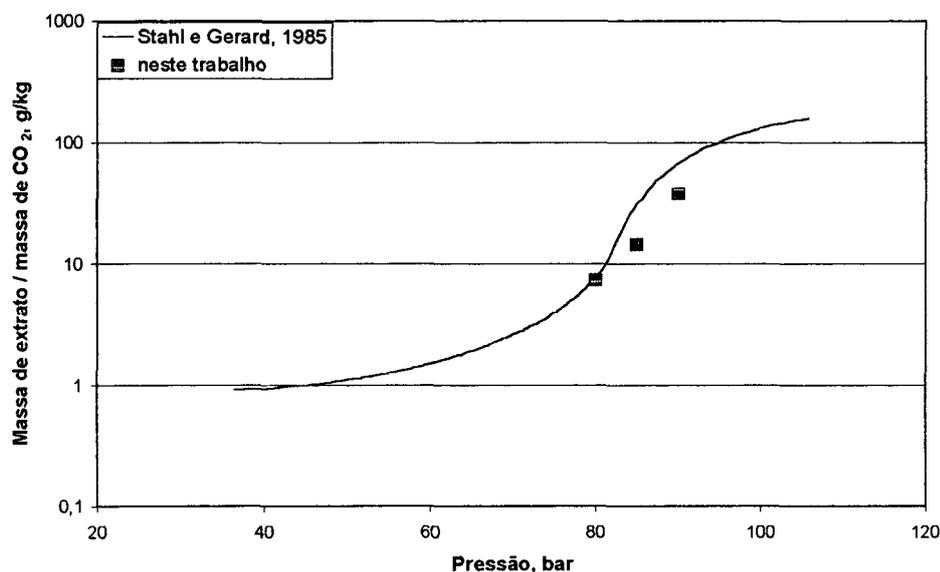


Figura 4.6 - Comparação entre dados obtidos e isoterma disponível na literatura a 40°C.

Ao comparar os dados experimentais do presente trabalho com a curva da literatura, há que se ter em mente que os dados de Stahl e Gerard foram obtidos mediante exposição de limoneno puro - composto incolor - ao dióxido de carbono, sendo que o óleo estava embebido em lã de vidro, para evitar justamente o arraste de gotículas causado pelo escoamento do solvente (1985). Embora os autores não mostrem as curvas de extração, infere-se que não observaram o fenômeno de arraste tal qual identificado no presente trabalho, em que se verificava a coleta do próprio óleo nos tubos de ensaio, sobretudo pela cor laranja das amostras. Por outro lado, sabe-se que a afinidade do CO₂ por compostos apolares diminui com a pressão, portanto, entre as causas para o desvio das curvas apresentadas na Figura 4.6, pode figurar a própria composição do óleo, uma vez que compreende centenas de compostos, que têm uma infinidade de interações com o solvente, obviamente inexistentes no sistema de Stahl e Gerard.

A temperaturas inferiores a 50°C, Büdich *et alii* (1996) atribuem o aumento da solubilidade do limoneno em CO₂ a uma zona de miscibilidade completa, em que o óleo e o dióxido de carbono formam uma única fase. Conforme a curva apresentada na Figura 4.6, os

dados de Stahl e Gerard (1985), a 40°C, apontam para um aumento significativo da solubilidade a partir de 80 bar. Em tais condições, mesmo as ceras podem ter sua solubilidade aumentada, sendo dissolvidas em maior quantidade pelo dióxido de carbono, o que dificultaria qualquer fracionamento.

Como o artigo de Būdich *et alii* (1996) possui curvas experimentais a 50°C e a várias pressões, decidiu-se dar prosseguimento ao trabalho adotando tal temperatura, a fim de que os dados de equilíbrio obtidos pudessem ser comparados.

4.2 Obtenção da curva de dissolução a 50°C

Recentemente, Būdich *et alii* (1996) publicaram dados de equilíbrio para o sistema óleo de laranja - dióxido de carbono supercrítico a 50°C, apresentando-os em um gráfico de concentração versus massa específica de CO₂. Assim, com base em tais dados, optou-se por construir esta isoterma e, para tanto, selecionaram-se as pressões de 65, 80, 90 e 100 bar, condições em que a densidade do CO₂ varia na mesma faixa que os dados a serem comparados. Desta vez, todas as amostras obtidas eram incolores, ou seja, o óleo era devidamente fracionado pelo dióxido de carbono.

A Figura 4.7 mostra a curva de dissolução obtida neste trabalho para 65 bar, com vazão média de CO₂ em torno de 100 ml/min.

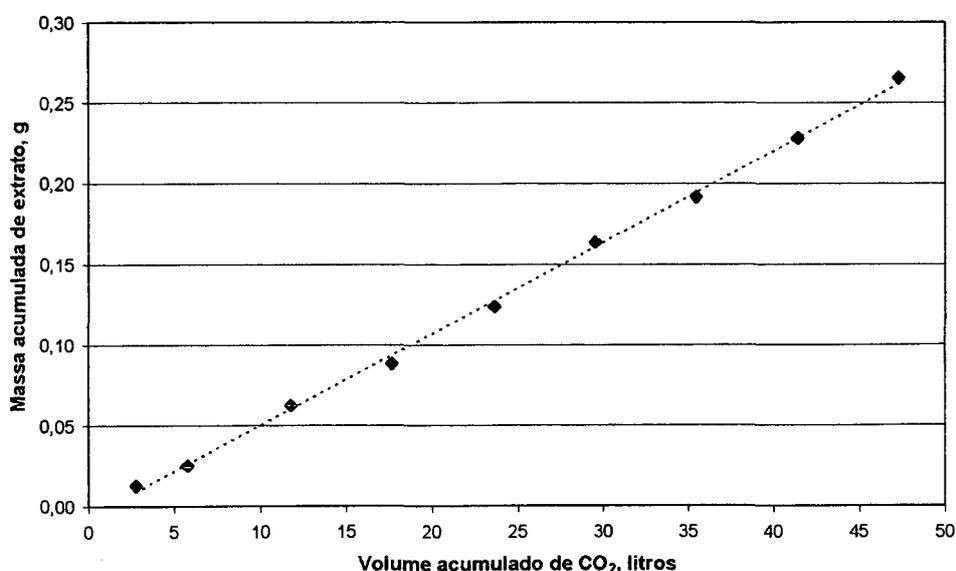


Figura 4.7 - Curva de extração a 65 bar a 50°C.

Não houve perturbação da vazão de saída de CO₂ durante o processo, mantendo-se constante - não somente neste experimento mas em todos aqueles conduzidos a esta temperatura - justamente pelo fato de que não havia, em tais condições, arraste de gotículas do óleo através da saída do extrator.

Novamente realizaram-se experimentos para verificar se havia influência da vazão nas extrações. Obtiveram-se então as curvas que constam da Figura 4.8.

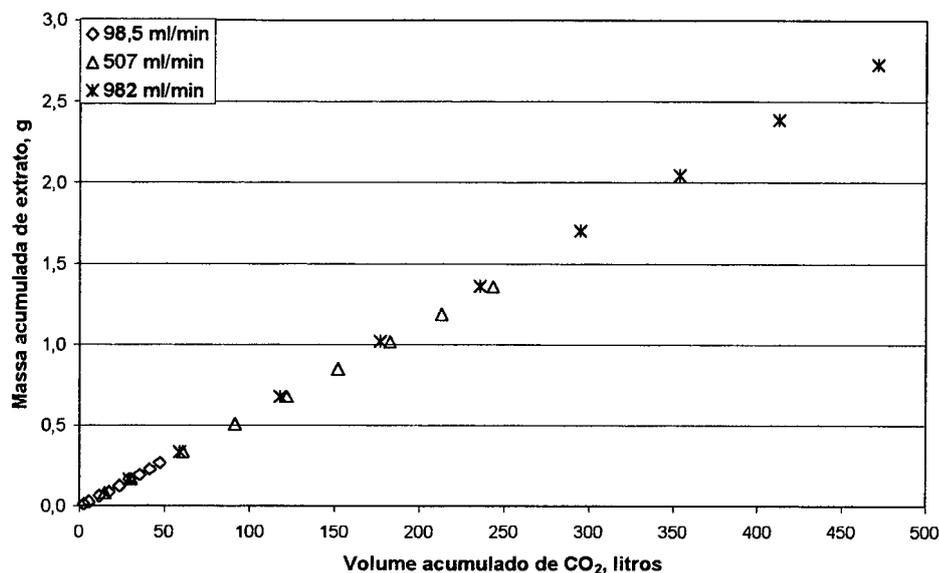


Figura 4.8 - Curvas de extração a 65 bar a 50°C, de acordo com a vazão de CO₂.

Nota-se que para diferentes vazões as curvas de extração se sobrepõem, o que indica que o equilíbrio entre as fases se estabelece instantaneamente, como já havia sido discutido na seção 4.1. Sato *et alii* (1996b), trabalhando em um sistema similar, também concluíram que a vazão não altera o equilíbrio. A Tabela 4.3 relaciona o tempo de residência para cada uma das corridas e reforça a hipótese de equilíbrio instantâneo.

Tabela 4.2 - Tempo de residência nos experimentos a 65 bar.

Exp.	Vazão, ml/min	Tempo de residência, min
1	98,5	47,8
2	507,0	9,3
3	982,0	4,8

Conforme os dados da Tabela 4.2., mesmo variações grandes no tempo de contato entre o óleo e o dióxido de carbono não alteram o equilíbrio e indicam que o fluido deixa a coluna saturado de óleo, ainda que se opere a altas vazões.

Como já se discutiu anteriormente, a fim de comparar os dados experimentais com aqueles de Büdich *et alii* (1996), realizaram-se mais experimentos, desta vez às pressões de 80, 90 e 100 bar, mantida a vazão em 100 ml/min.

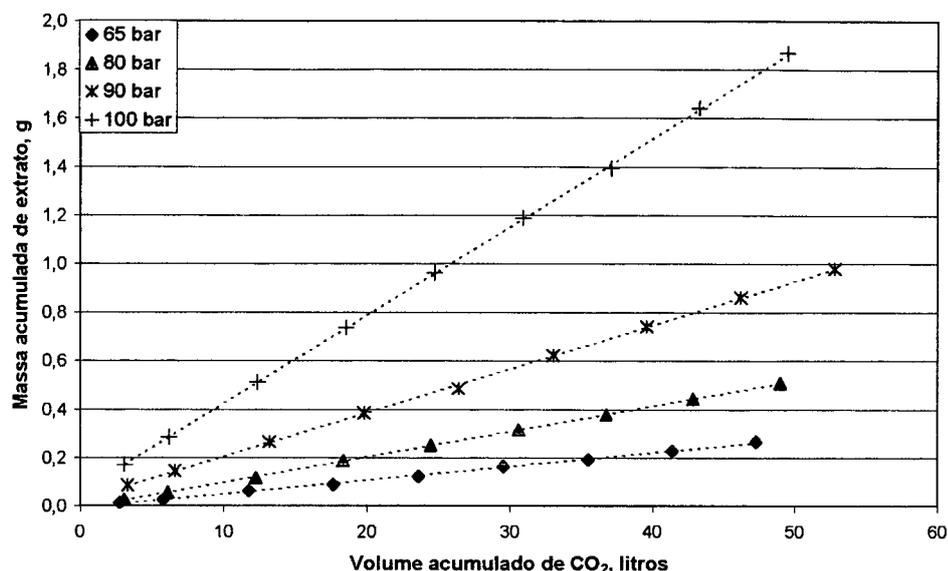


Figura 4.9 - Curvas de extração variando-se a pressão a 50°C.

Para cada um dos experimentos, os dados de solubilidade, obtidos a partir da inclinação das curvas de extração, estão relacionados na Tabela 4.3 a seguir.

Tabela 4.3 - Dados de solubilidade para o óleo de laranja.

Pressão, bar	Solubilidade, g/kg CO ₂	Massa específica do CO ₂ , kg/litro
65	3,17	0,1529
80	5,83	0,2280
90	10,05	0,2898
100	20,33	0,3937

A Figura 4.10 a seguir compara os dados obtidos de solubilidade com aqueles disponíveis na literatura.

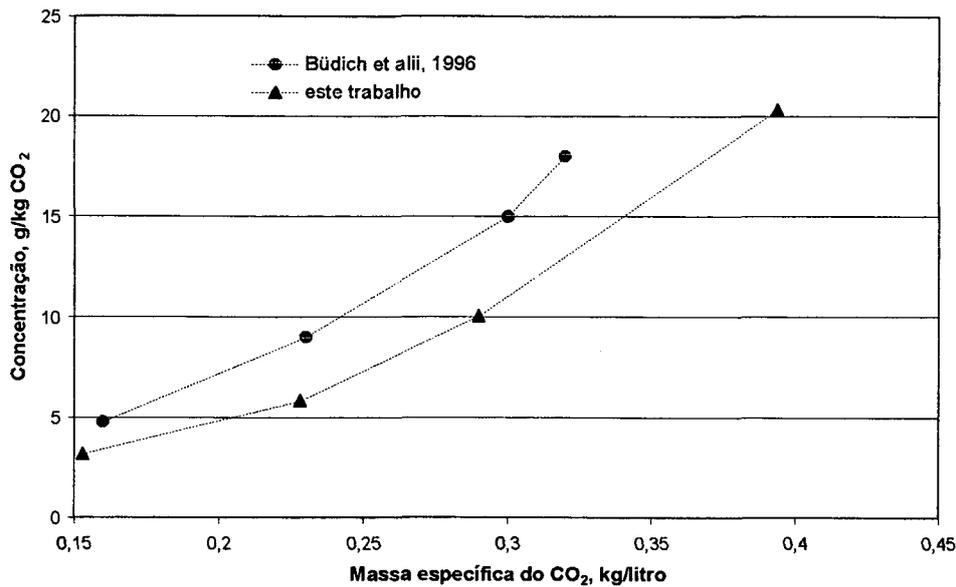


Figura 4.10 - Dados de solubilidade a 50°C: comparação com experimentos de Büdich *et alii* (1996).

Embora os valores de solubilidade não sejam os mesmos, ambas as curvas apresentam praticamente o mesmo comportamento, ou seja, a quantidade de extrato removida aumenta significativamente com a massa específica. A variação entre as duas curvas pode ser atribuída a diversos fatores, sendo que o mais importante dentre eles é a provável diferença na composição do óleo, pois a interação entre seus componentes pode levar a diversos valores de solubilidade. Os dados obtidos ainda se encontram na mesma ordem de grandeza que aqueles apresentados por Temelli (1987), que relaciona, para pressões entre 8,3 e 12,4 MPa – e portanto densidades de CO₂ entre 0,24 e 0,50 kg/l -, solubilidades variando de 11 a 14 g/kg CO₂.

4.2.1 Influência da temperatura na solubilidade

A Figura 4.11 a seguir compara os dados de equilíbrio obtidos para as duas temperaturas de operação (40 e 50°C), expressando a solubilidade em termos da pressão do sistema.

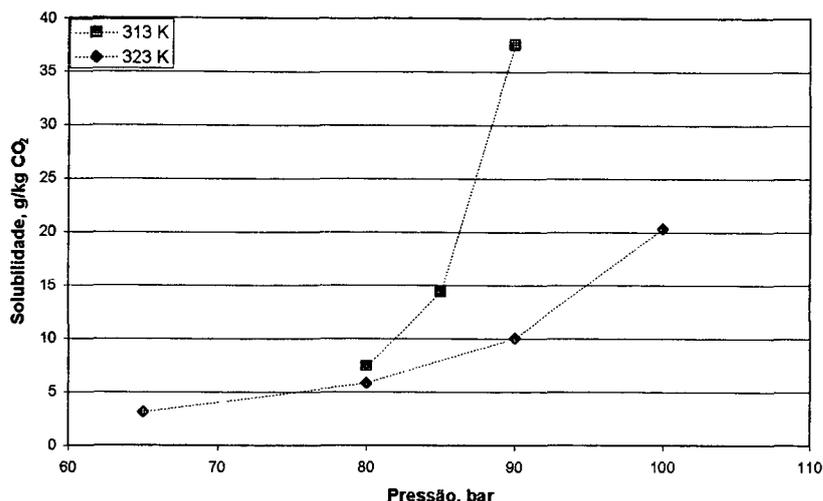


Figura 4.11 – Solubilidade do óleo versus pressão para 313K e 323K.

As isotermas da Figura 4.11 mostram claramente que a solubilidade é maior para temperaturas mais baixas, por causa do grande aumento de densidade do dióxido de carbono em tal região. Na realidade, a solubilidade de um composto em fluido supercrítico depende diretamente de sua pressão de vapor e da densidade do fluido, que é inversamente proporcional à temperatura. A pressões mais altas, por outro lado, o aumento da temperatura deixa de ter um efeito significativo sobre a densidade, ao passo que a pressão de vapor sofre um incremento tal que a solubilidade passa a apresentar valores mais elevados. Este fenômeno é conhecido como retrogradação (Ferreira, 1996). O comportamento da solubilidade com a densidade de dióxido de carbono fica evidente na Figura 4.12.

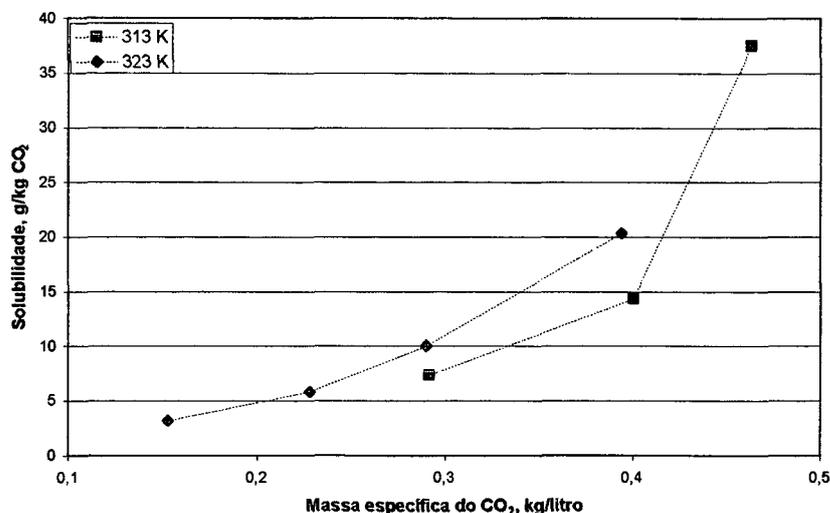


Figura 4.12 – Influência da densidade do CO₂ na solubilidade.

Fixando-se a densidade, a solubilidade de óleo aumenta com a temperatura, o que também ocorre para os corantes em fluido supercrítico, como o demonstraram Kautz *et alii* (1998), que afirmam ser a curva em função da densidade a maneira mais apropriada para se discutir o poder solvente de um dado fluido. Os autores reconhecem, no entanto, que para aplicações de ordem prática a dependência da solubilidade com a pressão e a temperatura é mais interessante para o desenvolvimento e a otimização de um processo.

4.2.2 Composição dos extratos a 50°C

Para cada experimento analisaram-se a primeira e a última amostra (coletadas a meia hora e a oito horas de experimento), a fim de verificar se a composição dos extratos não variava ao longo dos experimentos. A diferença máxima observada na concentrações foi de 4%. Os gráficos a seguir, expostos nas Figuras 4.13 e 4.14, mostram como a fração mássica de cada composto varia de acordo com a pressão. Cada ponto de cada curva equivale à concentração média obtida nas análises, efetuadas em triplicata.

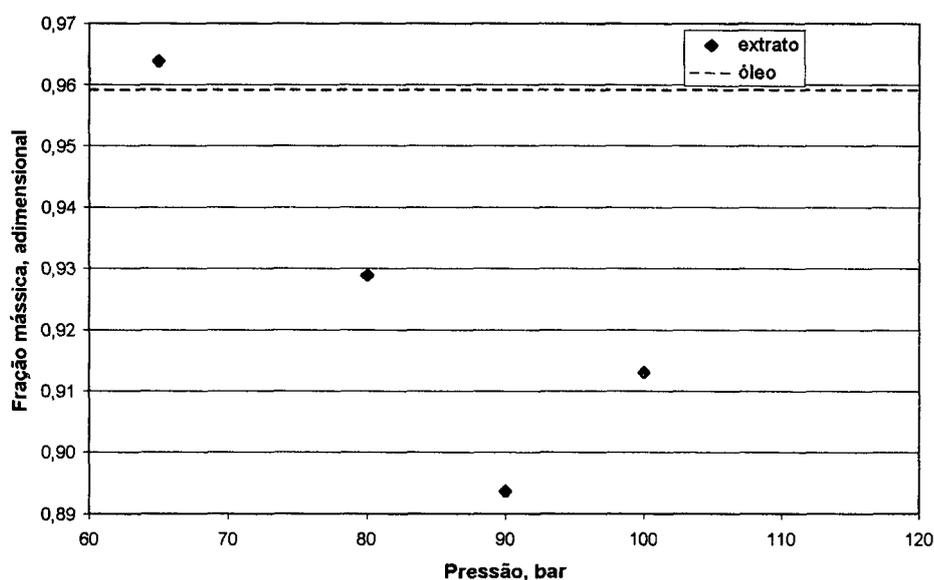


Figura 4.13 - Fração mássica de limoneno no extrato conforme a pressão.

No gráfico incluiu-se a concentração do limoneno no óleo de casca de laranja para comparar quão enriquecidos estão os extratos em relação ao produto original. Como se esperava, o teor de limoneno tende a diminuir no extrato conforme se aumenta a pressão (Temelli, 1987), salvo para a faixa entre 90 e 100 bar. No entanto, tal comportamento pode não representar uma tendência, o que poderia ser verificado realizando-se mais experimentos a pressões superiores. Na verdade, à medida que se trabalha com pressões superiores, pela própria densidade crescente

do CO₂, mais compostos, inclusive de massa molecular mais elevada, são solubilizados, o que leva a uma queda na seletividade do processo.

A Figura 4.14 mostra como varia a concentração dos outros componentes identificados de acordo com a pressão.

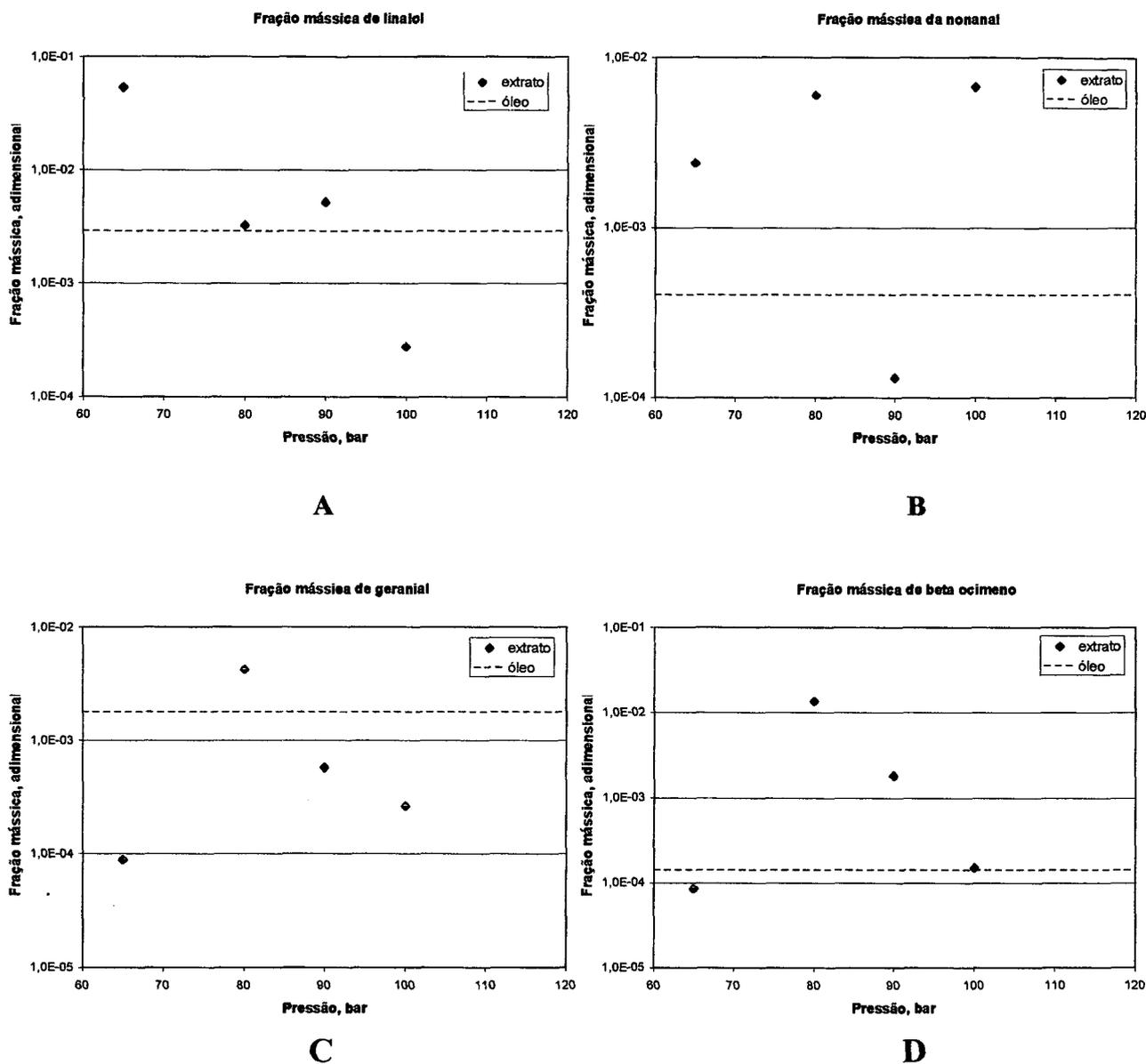


Figura 4.14 – Dados de equilíbrio para os experimentos da etapa de dissolução: A – linalol; B – nonanal; C – geranial; D - β ocimeno.

Na Figura 4.14, o perfil A mostra como a fração mássica de linalol evolui conforme o aumento da pressão. Na medida em que se aumenta a pressão - a massa específica, portanto - o

dióxido de carbono perde sua seletividade e passa a solubilizar compostos de massa molecular mais alta. Para o óleo de casca de laranja obtido por prensagem a frio, portanto, o teor de linalol cai conforme a pressão a níveis inferiores aos do produto original. Isso não implica necessariamente uma queda do teor de oxigenados no extrato, uma vez que há uma infinidade de compostos que não se pôde determinar. Uma avaliação mais cuidadosa da composição poderia indicar resultados mais precisos a este respeito.

De acordo com o perfil B na Figura 4.14, a fração mássica de nonanal apresenta um ligeiro aumento até 80 bar, reduzindo seu teor para 90 bar e elevando-se novamente para 100 bar. A redução brusca pode dever-se ao método de análise que, baseado no composto majoritário, pode acarretar maiores desvios para aqueles de menor concentração. A eventual dependência direta do teor de nonanal com a pressão somente vem confirmar a queda de seletividade do dióxido de carbono para os compostos terpênicos.

A curva da fração mássica de geranial (perfil C da Figura 4.14) com a pressão indica que tal valor atinge um máximo em algum ponto entre 65 e 80 bar, sendo que a partir de então passa a decrescer. Confrontando-se tal comportamento com aquele apresentado para o nonanal, pode-se inferir que o dióxido de carbono passa a solubilizar uma maior quantidade de compostos de cadeia aberta a pressões mais elevadas. No entanto, tal tendência precisaria ser confirmada, seja mediante um maior número de experimentos, seja através da identificação de mais compostos.

A curva para o β ocimeno (perfil D da Figura 4.14) reafirma que o dióxido de carbono tende a solubilizar quantidades menores de compostos terpênicos conforme se aumenta a pressão. No entanto, como já se disse anteriormente, seria desejável maior número de dados para confirmar estas tendências.

4.3 Fracionamento por dissolução com CO₂ e adsorção em sílica gel

Após a determinação dos dados de equilíbrio o sistema dióxido de carbono - óleo de laranja, efetuaram-se experimentos conectando a célula de dissolução com a coluna de fracionamento empacotada com sílica gel e esferas de vidro. Utilizaram-se aproximadamente 9 g de sílica gel previamente seca em uma estufa para cada corrida experimental. Como não se verificou a influência da vazão sobre o equilíbrio e, a fim de que se atingisse mais rapidamente a saturação da coluna de adsorção, trabalhou-se com vazão de CO₂ da ordem de 1 litro/min, medida à pressão atmosférica. A pressão de 65 bar não se mostrou interessante por seu baixo rendimento, como se verifica na Tabela 4.3. Eventuais experimentos a tal pressão dificultariam a coleta de um grande número de amostras. Por outro lado, como a concentração dos extratos

obtidos a 100 bar é muito elevada, a saturação da sílica gel poderia ocorrer tão rapidamente que talvez não fosse possível acompanhar a evolução das concentrações para cada composto. Decidiu-se, portanto, fazer experimentos a 80 e a 90 bar.

A Figura 4.15 apresenta os dados obtidos para os experimentos efetuados, em termos de concentração de extrato obtido à saída da coluna de fracionamento.

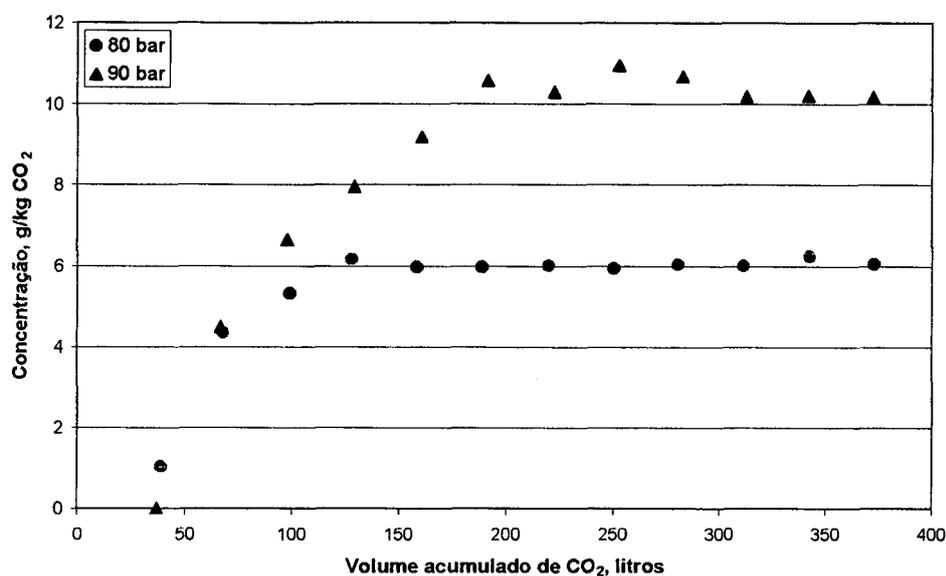


Figura 4.15 – Concentração de extrato versus volume de dióxido de carbono, à saída da coluna de fracionamento.

A Figura 4.15 indica claramente um período em que a massa de extrato coletada aumenta com o tempo, para em seguida atingir um valor estacionário em virtude da saturação da sílica gel. Confrontando-se a concentração obtida em tal estado estacionário com a concentração de óleo à entrada da coluna de fracionamento, conforme o exposto na seção 4.2, tem-se uma diferença inferior a 4%, conforme se vê na Tabela 4.4 a seguir.

Tabela 4.4 - Valores obtidos para a concentração de extrato (1 - valor obtido conforme o exposto na seção 4.2; 2 - valor obtido após a saturação da sílica gel).

Pressão, bar	Conc. (1), g/kg CO ₂	Conc. (2), g/kg CO ₂	Erro percentual, %
80	5,83	6,04	3,6
90	10,05	10,44	3,9

Os dados obtidos à saída de cada coluna podem ser comparados entre si a partir do momento em que a sílica gel atinge a saturação, ou seja, quando o sistema atinge o estado estacionário. A ligeira discrepância entre os valores apresentados na Tabela 4.4 pode dever-se aos diferentes métodos de cálculo empregados. Como foi dito anteriormente (seção 4.2), determinou-se a concentração à saída da primeira coluna através do coeficiente angular das curvas de dissolução, apresentadas na Figura 4.9. Já a concentração à saída da coluna de fracionamento foi estimada pela Figura 4.15, a partir do momento em que se presumiu a sílica gel como saturada, ou seja, quando os valores de concentração tenderam a um patamar. Pressuposto o momento em que o sistema atingiu o regime permanente e admitidos os erros advindos de tal suposição – pois trata-se de problema eminentemente estatístico –, tirou-se a média das concentrações, de onde se originaram os valores constantes na Tabela 4.4.

Para que se analisem melhor os dados das extrações, construiu-se um gráfico que expressa as concentrações em termos da razão entre a concentrações de extrato à saída de cada coluna. A Figura 4.16 mostra a o comportamento das curvas para as pressões de 80 e 90 bar.

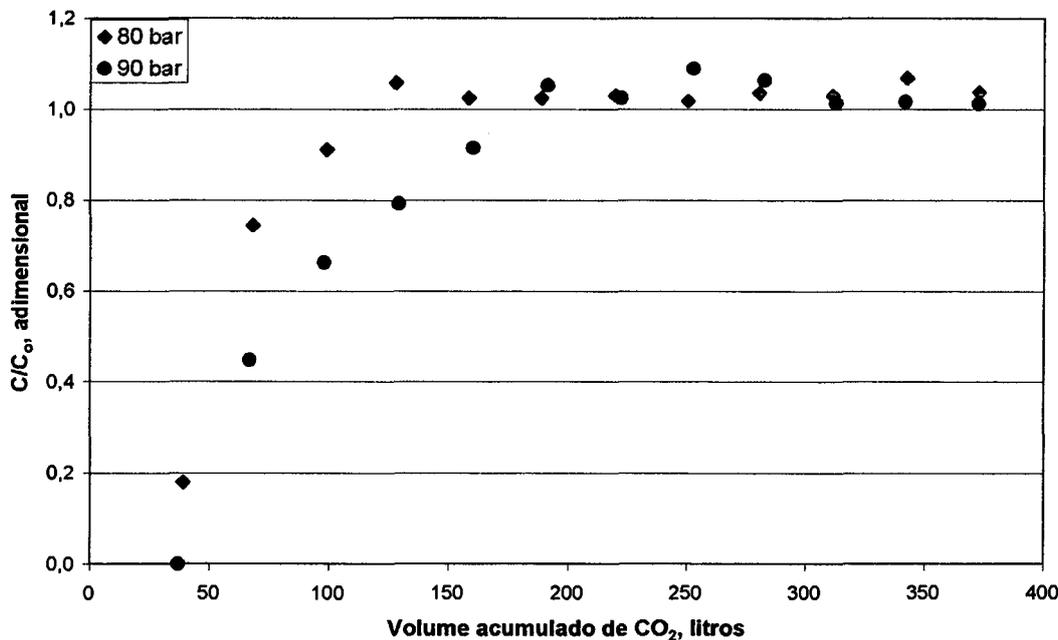


Figura 4.16 - Concentração de extrato conforme o volume de CO₂, expressa em termos de concentração adimensional (C: concentração à saída da coluna de fracionamento; C₀: concentração à saída da célula de dissolução).

Em cada experimento retiraram-se doze amostras, contudo analisaram-se somente seis das obtidas após o fracionamento por cromatografia gasosa. A Figura 4.17 mostra a razão das concentrações – à entrada e à saída da coluna de fracionamento - para cada um dos compostos analisados no experimento feito a 80 bar.

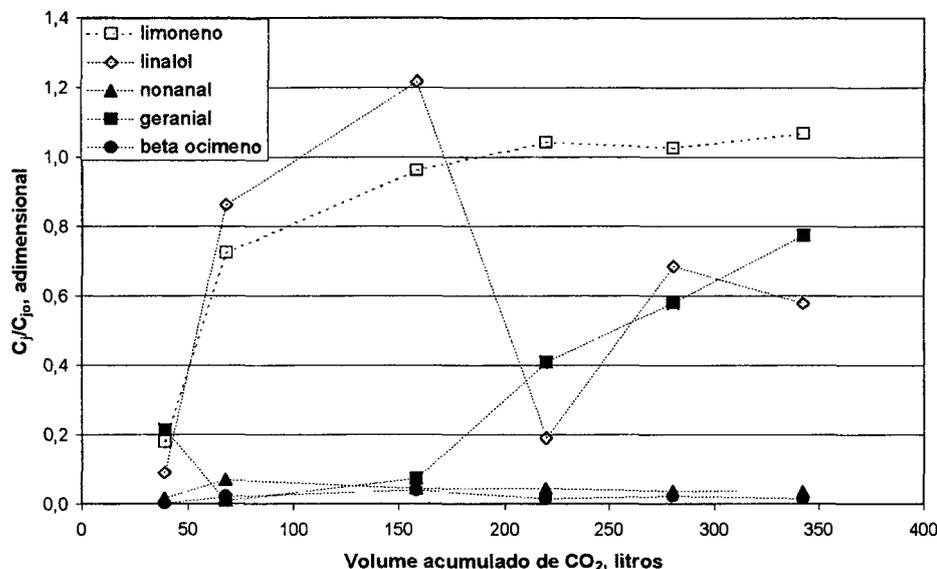


Figura 4.17 - Curvas após a etapa de fracionamento para cada um dos compostos, a 80 bar e a 1,036 litro/min (C_j : concentração à saída da coluna de fracionamento; C_{j0} : concentração à saída da célula de dissolução).

Os dados da Figura 4.17 mostram uma considerável dispersão, sobretudo para os compostos de concentrações mais baixas, provocada não somente pelo método de análise, mas também pelo acondicionamento das amostras, entre outros fatores.

A fim de analisar o teor de limoneno, como já foi descrito na seção pertinente às análises, diluía-se a amostra com naftaleno e clorofórmio. Como o volume de amostra a ser injetada no cromatógrafo era da ordem de 1 μ l, prepararam-se soluções com volume de clorofórmio de 1 ml e concentrações de óleo e de naftaleno iguais a 0,003 g/g e 0,007 g/g. Ao efetuar tais diluições em uma balança de quatro cifras, eventualmente incorre-se em um grande desvio, o que justificaria a preparação de amostras de volume maior, diminuindo desta forma os erros provocados pela pesagem. No entanto somente percebeu-se a influência de tal fator após as análises terem sido concluídas. Se o erro na determinação da quantidade de limoneno beira os 10%, que é o composto majoritário tanto no óleo como nos extratos, presume-se facilmente que esse erro aumenta de maneira considerável para os componentes de menor concentração.

O acondicionamento das amostras também tem seus efeitos negativos sobre os resultados das análises, pois os extratos coletados, de volume pequeno, foram armazenados em tubos de

ensaio a aproximadamente 5°C. Como havia muito ar nos tubos, provavelmente estabeleceu-se um equilíbrio de fases entre o líquido (que em certas amostras não era mais do que uma gota) e o gás, o que volatilizou uma fração nada negligenciável do extrato. Embora o limoneno seja o composto mais volátil dentre os identificados (de acordo com as curvas de pressão de vapor apresentadas por Temelli *et alii*, 1988b), não sofreu grandes perdas durante o acondicionamento, uma vez que sua concentração no extrato é elevada, o que não se pode dizer dos compostos minoritários, tais como linalol e nonanal. Pela Figura 4.17, infere-se que as amostras não perderam muito de seu teor em geranial, hipótese confirmada também pelas curvas apresentadas por Temelli *et alii*, em que se vê claramente que a pressão de vapor deste composto é inferior às demais (o referido artigo não mostra a curva para o nonanal, no entanto apresenta a do decanal. Supõe-se que, pelo fato de o nonanal ter massa molecular inferior à do decanal, a pressão de vapor daquele composto seja maior ainda). Com relação ao β ocimeno, não se encontraram dados que confirmem a hipótese, contudo admitir sua volatilização constitui argumento não muito repreensível, por tratar-se de um composto terpênico de massa molecular similar à do limoneno (136,1 g/gmol), que deve, portanto, apresentar comportamento semelhante.

Da mesma forma que para as concentrações, fizeram-se as curvas da razão entre as frações mássicas para cada composto, apresentadas na Figura 4.18 para a pressão de 80 bar.

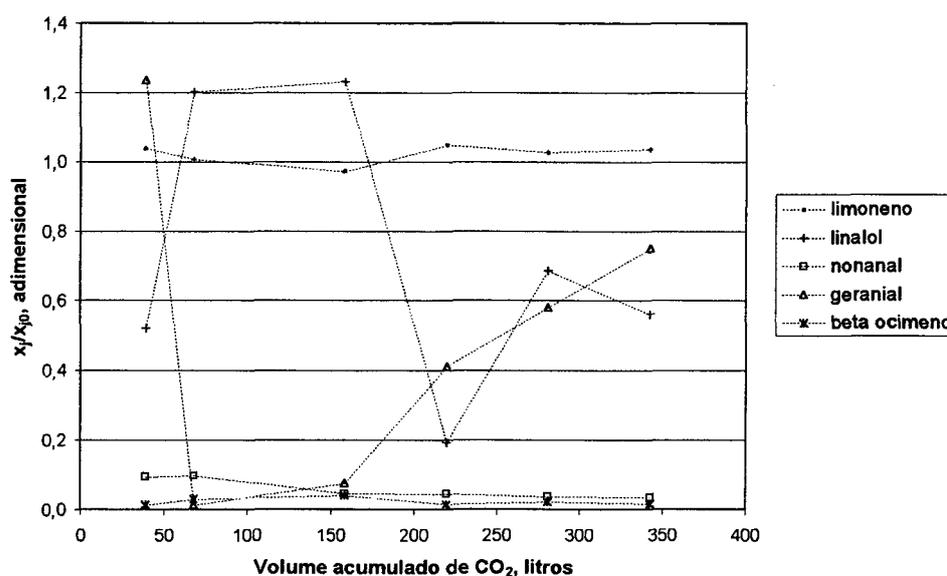


Figura 4.18 – Razão da fração mássica para cada composto ao longo do experimento a 80 bar e 50°C (x_j : fração mássica à saída da coluna de fracionamento; x_{j0} : fração mássica à saída da célula de dissolução).

Apesar da dispersão apresentada pelos oxigenados, a curva para o limoneno na Figura 4.18 indica que as amostras estão enriquecidas neste composto em relação à amostra coletada à saída da célula de dissolução. Haverá, no entanto, um instante limite a partir do qual não vai mais ocorrer fracionamento, quando a sílica gel estiver saturada. Tal momento seria marcado, em um experimento mais longo, em que todas as curvas da Figura 4.18 tendessem à unidade.

A Figura 4.19 apresenta o fracionamento para cada um dos compostos no experimento a 90 bar, através das razão entre as concentrações de entrada e de saída no decorrer do experimento.

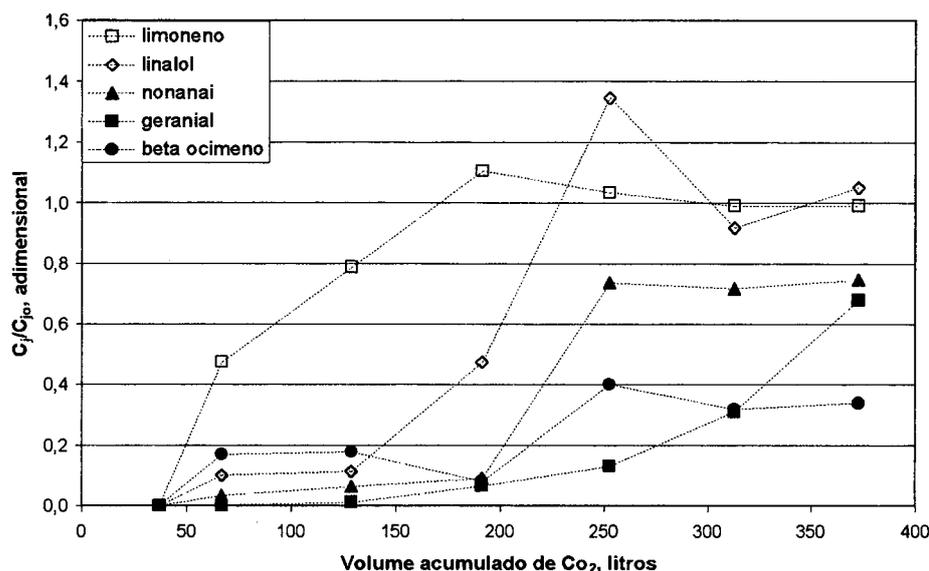


Figura 4.19 - Curvas após a etapa de fracionamento para cada um dos compostos, a 90 bar, 50°C e a 1,035 litro/min (C_j : concentração à saída da coluna de fracionamento; C_{j0} : concentração à saída da célula de dissolução).

As curvas apresentadas na Figura 4.19 evidenciam o fracionamento do óleo. Para esta pressão, os pontos não demonstram a dispersão ocorrida a 80 bar, o que se deve provavelmente ao fato de as amostras armazenadas terem um volume maior, pelo próprio rendimento do processo. Assim, ainda que estabelecido o equilíbrio entre as fases, a perda de material não foi tão grande a ponto de alterar drasticamente a composição. A Figura 4.20 a seguir mostra a razão entre as frações mássicas para cada um dos compostos nestas condições.

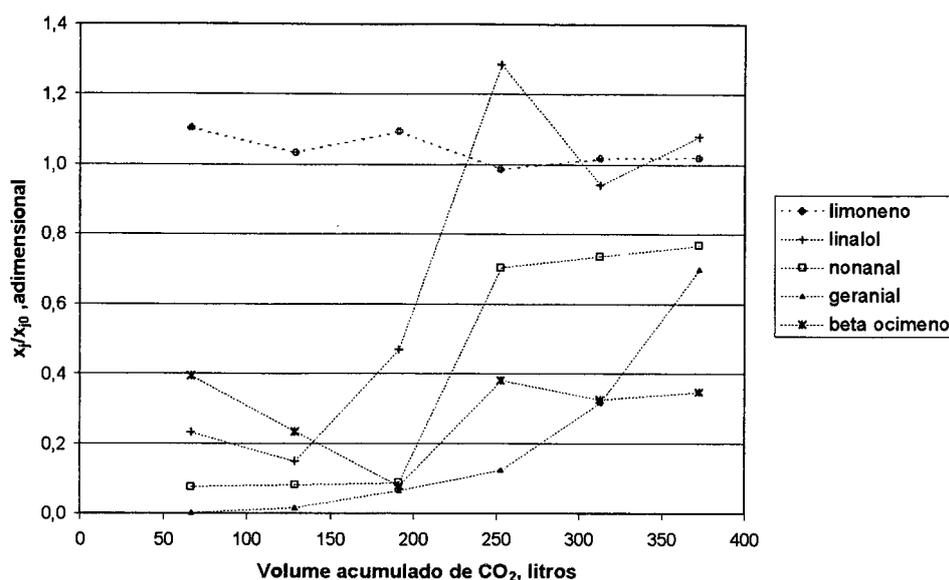


Figura 4.20 – Razão da fração mássica para cada composto ao longo do experimento a 90 bar e 50°C (x : fração mássica à saída da coluna de fracionamento; x_0 : fração mássica à saída da célula de dissolução).

A Figura 4.20 mostra visivelmente que as primeiras três frações estão enriquecidas em limoneno e com concentrações reduzidas de oxigenados. As curvas indicam que a sílica gel se satura de linalol pouco depois de duas horas de experimento – instante em que esse composto passa a ser obtido em maior quantidade à saída da coluna –, ao passo que, para o geranial, a saturação ocorre durante a terceira hora de extração (aproximadamente 180 litros de CO₂). Se fosse possível a dessorção do material contido na sílica, sua análise revelaria um alto teor de compostos oxigenados, contudo não era este o objetivo do presente trabalho. Além disso, tal como se montou o equipamento, esta etapa era impraticável. Para tanto, necessitava-se operar somente com a coluna de fracionamento, sendo necessário medir a pressão à sua entrada.

4.4 Modelos matemáticos

Esta seção descreve os modelos matemáticos propostos para representar a coluna de fracionamento. Com certeza, um modelo matemático mais abrangente deve compreender também a primeira coluna e procurar prever o equilíbrio de fases com o uso de equações de estado. Com base nos dados experimentais, via minimização de uma função objetivo composta pelo somatório do quadrado dos desvios, pretende-se determinar a isoterma de equilíbrio de adsorção para os compostos identificados. Como a concentração de cada composto no dióxido de carbono é baixa, praticamente não há diferença entre escrever a composição na fase sólida por

uma isoterma linear ou pela equação de Langmuir. Assim, para facilitar este primeiro estudo, decidiu-se pela isoterma linear. Propõem-se dois modelos matemáticos, que diferem na forma de escrever o termo que rege a troca de matéria entre as fases fluida e sólida, e a comparação entre os resultados obtidos mediante o uso dos dois modelos traz conclusões importantes.

Como já se disse na seção 3.5.3, referente à determinação do coeficiente de dispersão axial, para efeitos de modelagem dividiu-se a coluna de fracionamento em duas semi colunas fictícias. Na primeira, empacotada com sílica gel, ocorrem os fenômenos de adsorção, dispersão axial e convecção, ao passo que na segunda (com esferas de vidro) inexiste adsorção. Como o empacotamento é diverso nas duas semi-colunas, tanto o número de Reynolds como o de Péclet diferem. Após adimensionalizar-se o balanço de massa (cuja dedução está em anexo), a equação resultante para a fase fluida assume a seguinte forma:

Para $x \leq x_s$ (primeira semi-coluna):

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} + \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \frac{\rho_{\text{sílica}}}{\rho_{\text{CO}_2}} \frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe_1} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.1)$$

Para $x > x_s$ (segunda semi-coluna):

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe_2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.2)$$

em que:

- x_s = fração do leito ocupada pela sílica gel, adimensional;
- \bar{q} = concentração adsorvida média, g/kg sílica;
- θ = tempo adimensional, definido como t/τ ;
- $\rho_{\text{sílica}}$ = massa específica da sílica gel, kg/litro;
- ρ_{CO_2} = massa específica do dióxido de carbono, kg/litro.

Nas equações acima estão contemplados os fenômenos de transferência de matéria por convecção e por dispersão, relativizados pelo número de Péclet (equação 3.19).

Como condição inicial, admite-se:

$$\begin{aligned} C &= 0 \\ \bar{q} &= 0 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Já como condições de contorno:

$$x = 0 \rightarrow -\frac{1}{Pe_1} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{0+} + C \Big|_{0+} = C \Big|_{0-} \quad (4.4)$$

e

$$x = 1 \rightarrow \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (4.5)$$

Naturalmente, os índices no número de Péclet (1 e 2) referem-se à primeira e à segunda semi coluna. A Tabela 4.5 a seguir relaciona os parâmetros utilizados nas simulações, sendo que os valores para o coeficiente de dispersão axial foram calculados de acordo com a expressão (3.17).

Tabela 4.5 - Parâmetros utilizados nas simulações.

Parâmetro	80 bar		90 bar	
	Semi-coluna 1	Semi-coluna 2	Semi-coluna 1	Semi-coluna 2
Re, adimensional	0,527	5,887	0,456	5,091
Dax, cm ² /s	7,35.10 ⁻⁴	4,74.10 ⁻³	5,79.10 ⁻⁴	3,73.10 ⁻³
Pe, adimensional	220,91	398,67	213,71	385,68

Com relação ao coeficiente de dispersão axial, os valores encontrados estão de acordo com os dados disponíveis na literatura. Tan e Liou (1989) determinaram experimentalmente a dispersão axial injetando uma perturbação pulso de metano em uma coluna de 29,5 cm empacotada com partículas inertes diâmetro igual a 0,1 cm, condições similares à semi-coluna 2, tendo encontrado valores da ordem de 3.10⁻³ cm²/s a 100 atm e 318 K. Note-se que os números de Reynolds são muito baixos, o que caracteriza escoamento laminar no interior da coluna. O efeito da dispersão axial, portanto, não é nada negligenciável, ao contrário do que ocorria no sistema de Reverchon (1997b), que desprezou esse efeito.

As seções seguintes exploram cada um dos enfoques utilizados para escrever a composição da fase sólida, o que completa cada um dos modelos. O sistema, composto de

equações diferenciais parciais, foi resolvido com o auxílio da subrotina PDECOL, escrita em linguagem FORTRAN e de domínio público. A subrotina PDECOL consiste em um método de resolução por colocação ortogonal aplicada a elementos finitos e vem apresentando bons resultados na simulação de processos de adsorção e extração supercrítica (Davesac, 1997; Spricigo, 1998; Pitol Filho *et alii*, 1998). Em anexo seguem instruções para seu uso. Para o presente problema, dividiu-se a coluna em 50 elementos distribuídos proporcionalmente entre as semi-colunas, de acordo com o comprimento de cada uma (determinado pela fração de volume ocupado pela sílica gel). Os resultados das simulações são apresentados nas seções 4.4.1 e 4.4.2, a seguir.

4.4.1 Força motriz linear (FML)

A primeira forma de escrever a concentração na fase sólida consiste em uma equação simplificada que estima a variação da composição média ao longo do tempo como sendo proporcional ao gradiente entre a concentração na superfície, determinada pela isoterma de adsorção, e a própria média. A constante de proporcionalidade que rege o processo e, portanto, a transferência de massa no interior da partícula, - o K definido pela equação (3.20) - engloba o raio da partícula e a difusividade efetiva. A princípio pode parecer tratar-se de uma simplificação grosseira, mas que se ajusta adequadamente a dados experimentais (Davesac, 1997), sobretudo em se tratando de colunas de adsorção, em que o tempo de residência é muito maior do que aquele requerido para difusão interna.

A equação a seguir representa este modelo:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = K(q^* - \bar{q}) \quad (4.6)$$

Pode-se verificar que, à medida que o tempo avança, o valor da concentração média se aproxima daquele determinado pela isoterma (q^*), dado pela Equação (4.7).

$$q^* = mC \quad (4.7)$$

em que m é a constante de equilíbrio de adsorção (expressa em kg CO₂/kg sílica gel) que se deseja obter, para cada um dos compostos. Embora a superfície da sílica gel seja

reconhecidamente heterogênea, pela presença de sítios Si-OH e Si-CH₃, decidiu-se trabalhar com modelos de equilíbrio ao invés de modelos cinéticos, pois representam bem os dados em colunas de adsorção, além de necessitarem de um menor número de parâmetros.

Adimensionalizando a Equação (4.6), chega-se a:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = K\tau(q^* - \bar{q}) \quad (4.8)$$

A Tabela 4.6 relaciona os valores calculados para a difusividade efetiva (equação 3.21) e para o coeficiente K, de acordo com a equação 3.20 (usando tortuosidade $\chi = 4,47$, calculada de acordo com a equação 3.22).

Tabela 4.6 - Difusividade efetiva e coeficiente de transferência de massa.

Composto	80 bar		90 bar	
	D _{ef} , 10 ⁻⁵ cm ² /s	K, s ⁻¹	D _{ef} , 10 ⁻⁵ cm ² /s	K, s ⁻¹
Limoneno	4,55	18,96	4,02	16,75
Linalol	4,17	17,38	3,69	15,38
Nonanal	4,35	18,12	3,84	16,00
Geranial	4,01	16,71	3,55	14,79
β Ocimeno	4,35	18,12	3,84	16,00

Como algumas curvas de fracionamento determinadas experimentalmente (para o nonanal a 80 bar e para o β ocimeno) não têm sentido físico em virtude dos erros provocados pela diluição e pelo acondicionamento, não se trabalhou com todos os compostos nas duas condições de pressão. Os gráficos que confrontam os dados experimentais com a constante da isoterma que origina a melhor curva são apresentados a seguir.

A Figura 4.21 apresenta as curvas referentes ao limoneno, comparando os dados obtidos à saída da coluna de fracionamento com aqueles oriundos do modelo matemático.

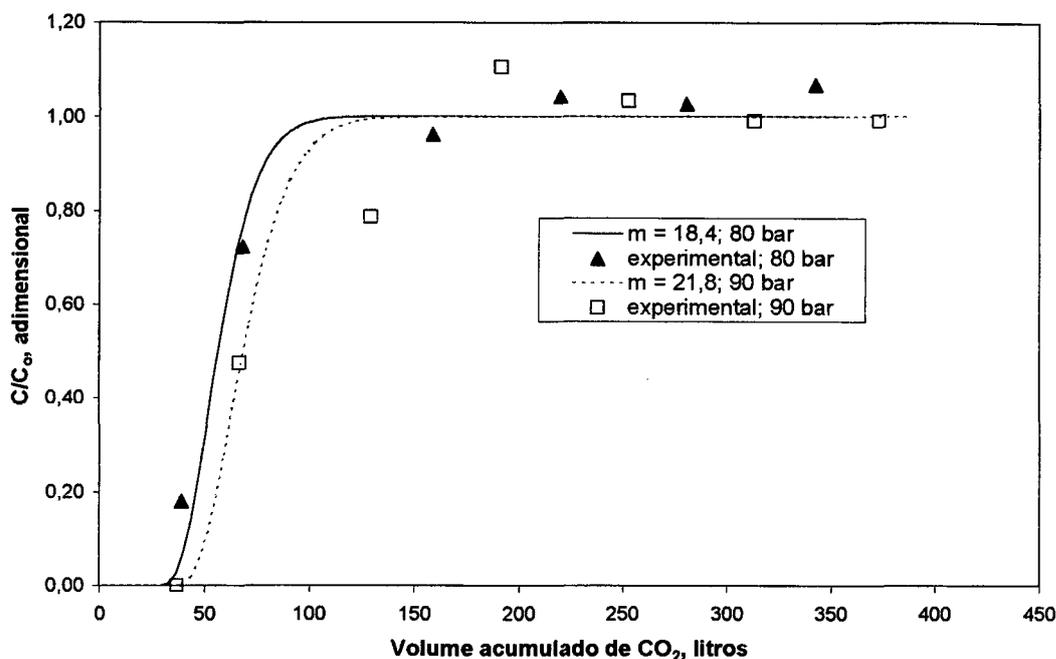


Figura 4.21 - Dados experimentais e simulados para o limoneno.

Na realidade, para o limoneno, os dois primeiros pontos de cada curva experimental, por si próprios, vão condicionar a otimização, pois os demais já se encontram na região em que o sistema atingiu o estado estacionário, patamar para o qual este modelo tende naturalmente. Isto não constitui problema algum ou desacredita as isotermas obtidas, pois o início da curva aponta o tempo de retenção do limoneno, cujo valor depende diretamente da constante de equilíbrio, de acordo com a teoria dos momentos de resposta impulsional (Rodrigues *et alii*, 1992; Rodrigues *et alii*, 1996). Transportado ao domínio de Laplace, o balanço de massa gera uma função de transferência, cuja derivada em relação à variável de Laplace fornece a equação do primeiro momento de resposta impulsional, que depende diretamente da constante de equilíbrio de adsorção. Como o esperado, a constante de equilíbrio assume valores mais elevados quando se aumenta a pressão. No entanto, a variação não é muito significativa, o que confirma o fato de o limoneno - apolar - ter pouca afinidade pela sílica gel, um adsorvente polar.

Para o linalol, apresentam-se as curvas na Figura 4.22.

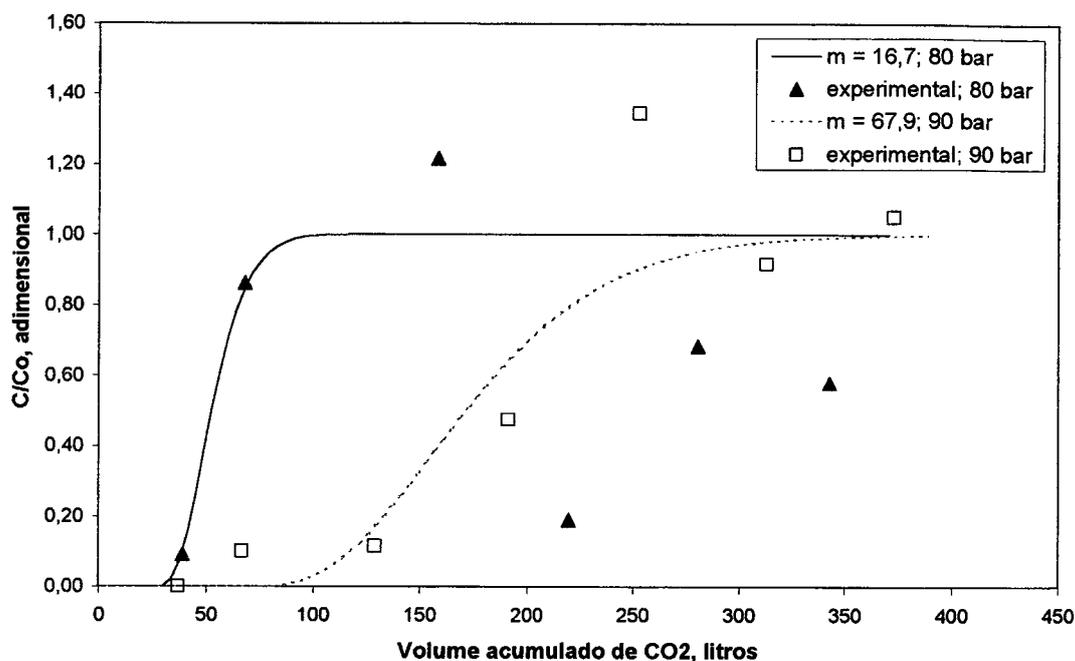


Figura 4.22 - Dados experimentais e simulados para o linalol.

Embora alguns dados para o linalol a 80 bar possivelmente contenham erros experimentais, sua constante de equilíbrio, por condicionar o tempo de retenção, pode ser estimada a partir dos primeiros pontos da curva, como se fez para o limoneno. O valor obtido para este caso, no entanto, não era esperado, pois se mostra inferior àquele obtido para o limoneno na mesma condição de pressão, e leva a concluir que, embora o linalol seja um oxigenado, possui maior afinidade pelo dióxido de carbono do que pela sílica gel.

As curvas a 90 bar mostram um comportamento interessante. O pico de concentração obtido a aproximadamente 250 litros de CO₂ evidencia que neste instante o linalol passa a ser dessorvido da sílica, provavelmente deslocado por um ou mais compostos que são adsorvidos em seu lugar, comportamento típico de isotermas competitivas de adsorção. No entanto, o presente modelo não contempla tal hipótese e seria necessário um conjunto mais expressivo de dados para determinar tal isoterma. Por outro lado, o valor da constante de equilíbrio aumenta com a pressão, conforme o esperado, pois ocorrem mais colisões entre as moléculas e a superfície do adsorvente, o que favorece o processo de adsorção.

Também para o geranial se podem comparar as curvas obtidas a diferentes pressões, como se vê na Figura 4.23.

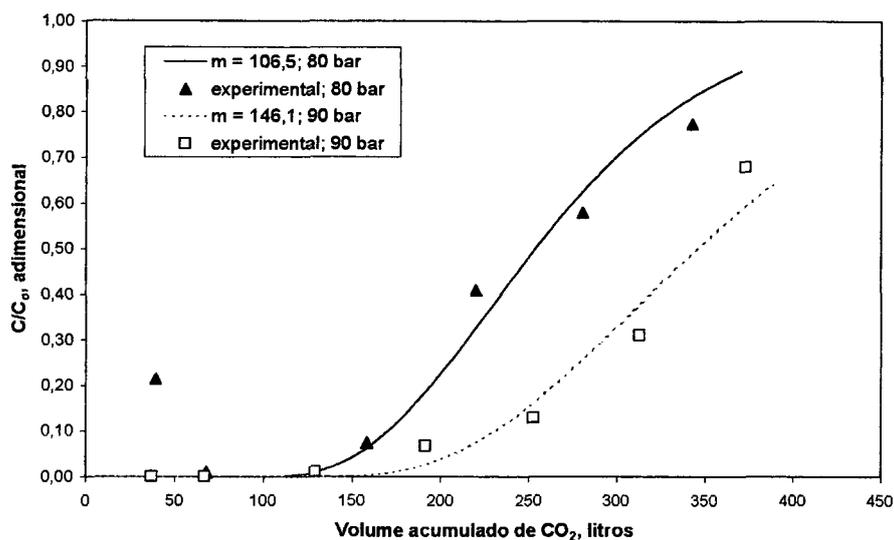


Figura 4.23 - Dados experimentais e simulados para o geranial.

Para o geranial se apresenta a mesma tendência que para o linalol, ou seja, para pressões mais altas, aumenta a afinidade dos compostos pela sílica gel. Se os experimentos fossem conduzidos por mais tempo, seria possível verificar se ocorrem picos de concentração para este composto.

Os pontos relativos ao β ocimeno para ambas as pressões mostram uma dispersão tão grande que não há sentido em se buscar uma curva ótima, sendo que ocorre o mesmo com o nonanal para o experimento a 80 bar. A 90 bar, no entanto, os dados para este oxigenado formam uma curva passível de otimização, conforme se vê na Figura 4.24 a seguir.

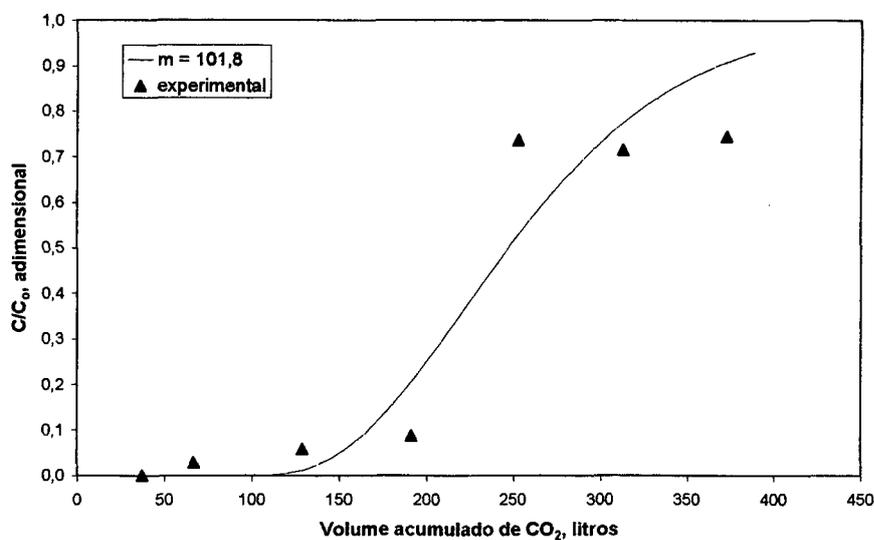


Figura 4.24 - Dados experimentais e simulados para o nonanal a 90 bar.

Embora não seja possível comparar a isoterma de equilíbrio para o nonanal com a pressão, ao confrontar-se seu valor com aqueles obtidos para o linalol e para o geranial a esta pressão, conclui-se que se trata de um oxigenado de afinidade intermediária pela sílica gel.

4.4.2 Transferência de massa instantânea nas partículas (TMIP)

Recentemente, Reverchon (1997b), ao modelar a dessorção de limoneno e linalol da sílica gel com dióxido de carbono supercrítico, admitiu que a transferência de massa nas partículas se dá instantaneamente, ou seja, a resistência interna é desprezível. De acordo com Ruthven (1984), então tem-se:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = \frac{\partial q^*}{\partial \theta} = \frac{dq^*}{dC} \frac{\partial C}{\partial \theta} \quad (4.9)$$

Para isoterma linear com constante m , a equação (4.9) fica:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = m \frac{\partial C}{\partial \theta} \quad (4.10)$$

Para a primeira semi coluna, portanto, o modelo se reduz a:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(1 + \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \frac{\rho_{silica}}{\rho_{CO_2}} m \right)^{-1} \left(\frac{1}{Pe_1} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (4.11)$$

As condições de contorno empregadas são as mesmas do modelo anterior. Feitas as simulações, encontraram-se as isotermas de equilíbrio para os compostos e o erro máximo entre os valores determinados por um e outro modelo foi inferior a 0,3%, para o caso do nonanal a 90 bar. A Figura 4.25 compara as constantes obtidas.

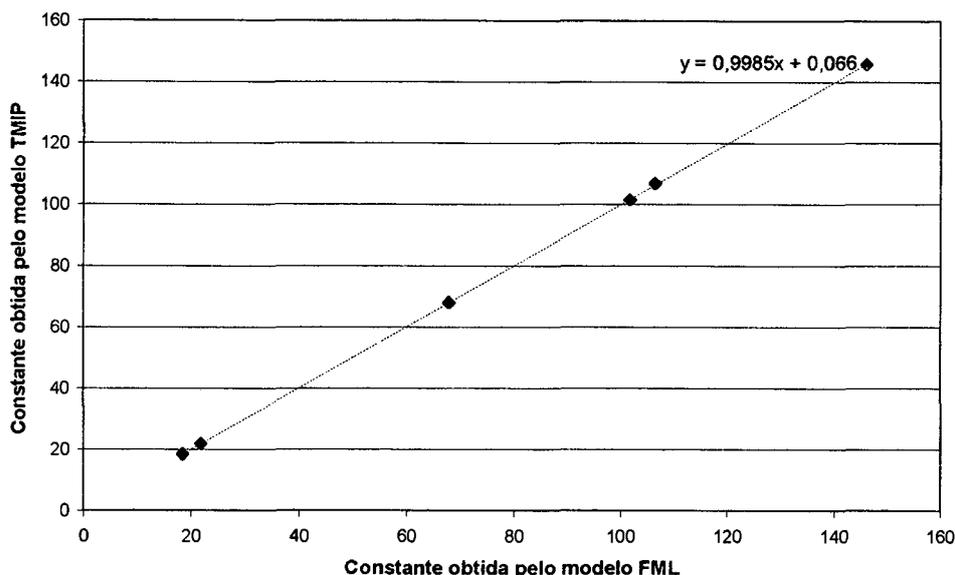


Figura 4.25 – Comparação entre as isotermas obtidas pelos modelos matemáticos.

A concordância entre os modelos matemáticos empregados será tanto melhor quanto o coeficiente angular da curva apresentada na Figura 4.25 se aproximar de 1. A coerência dos modelos indica que a etapa limitante não é a transferência de massa no interior das partículas, sendo o processo regido principalmente pela troca de matéria entre a dióxido de carbono supercrítico e a superfície externa da sílica gel. Para processos de adsorção em fase líquida, o coeficiente K assume valores compreendidos entre $0,05$ e $0,15 \text{ s}^{-1}$ (Davesac, 1997), muito inferiores aos obtidos para este trabalho (compreendidos entre 15 e 19 s^{-1}), conforme se vê na Tabela 4.6, em virtude da elevada difusividade dos solutos em CO_2 supercrítico. Portanto, condições específicas de temperatura e pressão podem favorecer mesmo o fracionamento. Finalmente, os modelos testados representam adequadamente os fenômenos envolvidos no processo e estão na mesma ordem de grandeza que as isotermas da literatura, conforme se vê nas Figuras 4.26 e 4.27, que comparam os valores obtidos no presente trabalho com os dados de Reverchon (1997b) – utilizando o modelo de Langmuir -, para dessorção de limoneno e linalol da sílica gel utilizando dióxido de carbono supercrítico a 40°C .

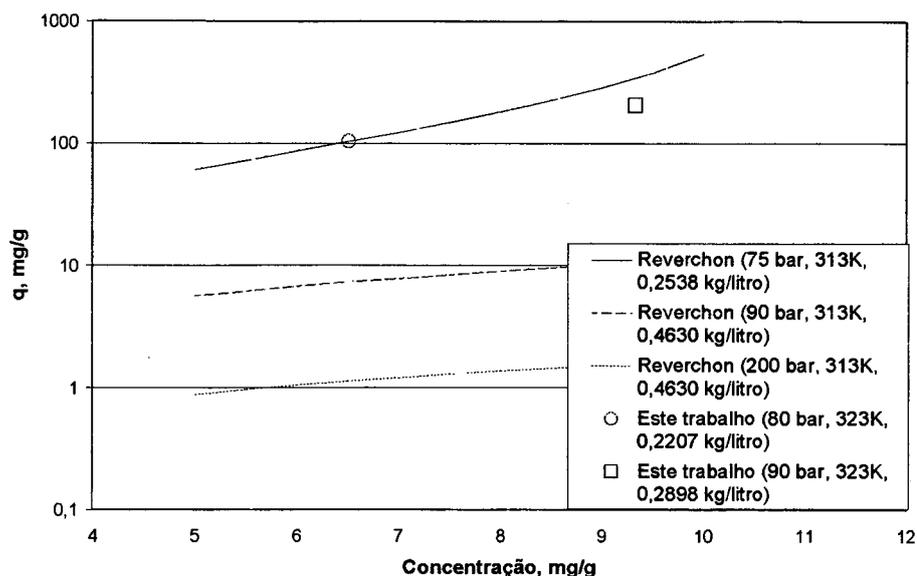


Figura 4.26 – Comparação entre as isotermas de Reverchon (1997b) e as deste trabalho, para o limoneno.

Na Figura 4.26 vê-se que, para o limoneno, as constantes obtidas neste trabalho se aproximam da isoterma que Reverchon determinou para 75 bar e 40°C, condições de densidade de CO₂ muito próximas. Já ao comparar-se os dados para o linalol, os pontos não apresentam tamanha concordância, como se vê na Figura 4.27.

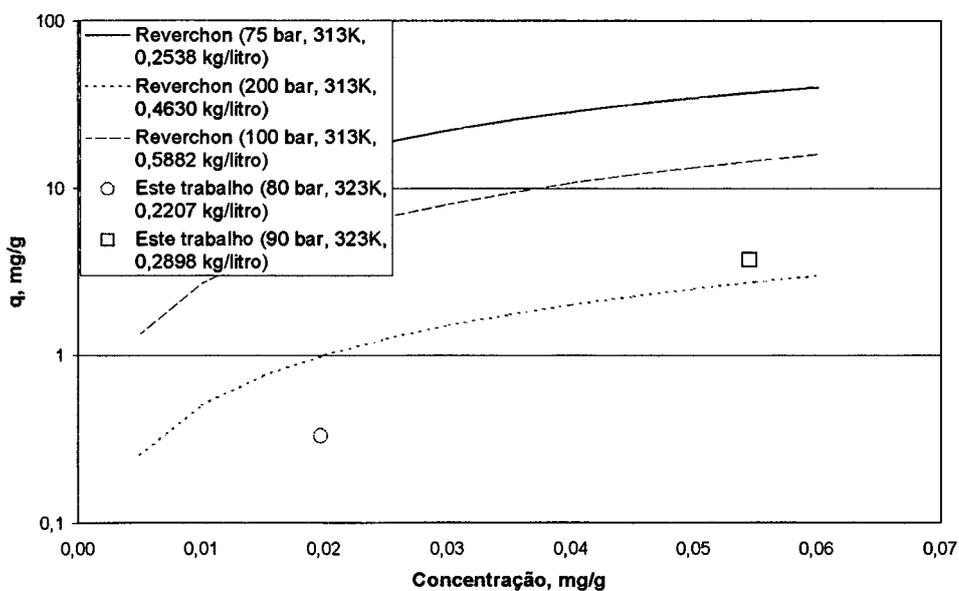


Figura 4.27 – Comparação entre as isotermas de Reverchon (1997b) e as deste trabalho, para o linalol.

Ao analisar a Figura 4.27, faz-se necessário recordar que Reverchon determinou estas isotermas empregando linalol puro, o que explica a diferença entre seus dados e os do presente trabalho, pois no óleo de laranja há grande variedade de compostos, que fatalmente vão interferir na adsorção e, assim, alterar a constante de equilíbrio.

4.4.3 Considerações a respeito dos modelos matemáticos

Nos tópicos anteriores apresentaram-se as equações referentes aos modelos matemáticos empregados. Ressalte-se novamente que a principal diferença entre eles é justamente a forma de escrever a composição na fase sólida: a força motriz linear pressupõe uma dinâmica – ainda que grosseira – para o processo de difusão interna à partícula, ao passo que o outro modelo admite equilíbrio instantâneo, como outros autores já fizeram anteriormente (Reverchon, 1997b).

O elevado grau de concordância entre os valores da isoterma de adsorção obtidos mediante a aplicação dos modelos leva a concluir que a etapa limitante do processo estudado não é a difusão interna, mas a transferência de matéria entre a fase fluida e a superfície externa da partículas de sílica gel. Em termos práticos, o melhor modelo é aquele que descreve adequadamente dado processo com menor número de parâmetros. Como o cálculo de parâmetros envolve o uso de correlações e invariavelmente conduz a erros apreciáveis, reduzir seu número também acarreta melhores resultados.

5 CONCLUSÕES

Com o objetivo de fracionar o óleo de laranja, foi necessário determinar dados de equilíbrio dissolvendo-se o produto em CO₂ numa coluna empacotada com esferas de vidro. Como uma das vantagens da tecnologia do fluidos supercríticos é a possibilidade de operação a baixas temperaturas, operou-se a coluna de dissolução a 40°C. No entanto, a esta temperatura, a elevada densidade do dióxido de carbono a partir de 80 bar provoca arraste do óleo e não a sua solubilização, como se desejava. Apesar desta etapa de arraste, os dados de equilíbrio obtidos a 80, 85 e 90 bar estão de acordo com a curva de solubilidade apresentada por Stahl e Gerard (1985), que extraíram limoneno puro - embebido em lã de vidro - com CO₂ supercrítico.

De posse dos dados de solubilidade do sistema óleo de laranja – CO₂ apresentados por Büdich *et alii* (1996), construiu-se a isoterma de dissolução a 50°C, sendo que a curva obtida mostrou comportamento similar aos dados da literatura. A divergência entre os pontos deste trabalho e os de Büdich *et alii* talvez se deva principalmente à diferença na composição do óleo, pois as inúmeras interações entre seus componentes podem conduzir a diversos estados de equilíbrio.

Determinada a composição dos extratos por meio de cromatografia gasosa e espectrometria de massa, acoplaram-se as colunas de dissolução e de fracionamento (sílica gel), com o intuito de separar os terpenos dos compostos oxigenados. Como se esperava, o limoneno, composto apolar e com maior afinidade pelo CO₂ do que pela sílica gel, foi rapidamente obtido à saída da coluna de fracionamento, apresentando um tempo de retenção menor do que os compostos oxigenados (linalol, nonanal e geranial). Para o experimento realizado a 80 bar, no entanto, os perfis de concentração ao longo do tempo mostraram considerável dispersão para os compostos oxigenados, sobretudo para os mais voláteis, ou seja, para o linalol e o nonanal, efeito interpretado como decorrente do acondicionamento das amostras coletadas, até que se procedesse com as suas análises. A dispersão nos perfis não foi tão evidente para as amostras obtidas a 90 bar, pois o rendimento era maior, impedindo-se portanto muita perda de material para a fase gasosa presente nos tubos em que se acondicionaram os extratos. Para cada composto, a razão das frações mássicas à entrada e à saída da coluna de sílica gel - cujas curvas são apresentadas nas Figuras 4.18 e 4.20 - evidencia o fracionamento, pois obtiveram-se amostras com elevado teor de limoneno e baixos teores de oxigenados, sobretudo ao princípio dos experimentos e para a corrida realizada a 90 bar, que não mostrou significativa dispersão.

Aos perfis de concentração à saída da coluna de fracionamento aplicaram-se dois modelos matemáticos, a fim de obter a isoterma de adsorção para cada um dos componentes. Como o conjunto de dados era pequeno, decidiu-se prever a constante de adsorção para uma isoterma linear, uma vez que não difere muito da isoterma de Langmuir para baixas concentrações. Para implementar os modelos matemáticos, calculou-se o coeficiente de dispersão axial para o sistema, subdividido em duas semi-colunas fictícias, cujos valores se mostraram de acordo com os dados constantes na literatura. Os modelos utilizados foram o da força motriz linear e o de transferência de massa instantânea no interior das partículas. No primeiro modelo, despreza-se a variação da quantidade adsorvida com o raio da partícula de sílica gel, estimando a composição através da variação – com o tempo - da quantidade adsorvida média, que tende ao valor determinado pela isoterma. Já o segundo modelo assume que a derivada da concentração média com o tempo é igual à derivada da concentração na superfície externa, sendo que os fenômenos de difusão que ocorrem no interior da partícula podem ser negligenciados. Os resultados obtidos mediante minimização do somatório do quadrado dos desvios entre os pontos experimentais e os simulados, para ambos os modelos, forneceram valores iguais para as isotermas de equilíbrio, sendo que o desvio máximo observado – inferior a 0,3% - foi para o nonanal a 90 bar. A concordância entre os dois modelos leva a concluir que, na coluna de fracionamento, a etapa limitante é justamente a transferência de massa entre a fase fluida e a superfície externa das partículas de sílica gel.

O produto que se deseja obter, no entanto, não são as amostras retiradas à saída da coluna de fracionamento, mas justamente o concentrado de oxigenados retido na sílica gel, pois muito provavelmente contém baixo teor de hidrocarbonetos terpênicos. Portanto, a dessorção dos compostos constitui etapa muito importante. Se, mediante alimentação com dióxido de carbono puro (em condições sub ou supercríticas), for possível dessorver os oxigenados a pressões inferiores a 130 bar, por exemplo, o processo terá sido mais eficaz em termos energéticos do que aquele empregado por Barth *et alii* (1994). Por outro lado, não somente deve-se empregar este tipo de análise para recomendar o processo, mas também análises econômica (custo vs. valor do produto) e sensorial, a fim de determinar a aceitabilidade do concentrado.

6 SUGESTÕES

Próximos trabalhos com o fracionamento do óleo de laranja poderiam ter os seguintes objetivos:

- ✓ Determinar dados de equilíbrio para o sistema para uma faixa maior de pressões e a outras temperaturas, constituindo desta forma um apreciável conjunto de dados experimentais. Também seria bem vindo um estudo da solubilidade do óleo em dióxido de carbono líquido. A aplicação destas curvas aos modelos matemáticos apresentados – bem como a mais complexos – daria idéia de como as isotermas de adsorção são influenciadas pela pressão ou pela massa específica do CO₂.
- ✓ Métodos alternativos para as análises cromatográficas deveriam ser estudados, a fim de evitar a propagação de erro observada nos compostos de menor fração mássica. Da mesma forma, seria apropriado identificar maior número de compostos.
- ✓ Correlacionar o coeficiente de dispersão axial para a coluna de fracionamento, de acordo com o método proposto por Tan e Liou (1989), injetando-se um pulso de óleo dissolvido em CO₂, com o intuito de obter números de Péclet mais precisos. A área abaixo da curva de saída para cada um dos compostos forneceria o seu coeficiente de dispersão axial.
- ✓ Um conjunto mais expressivo de dados experimentais possibilitaria a implementação de modelos matemáticos que contemplassem isotermas de adsorção multicomponente, o que com certeza prediria de forma mais eficaz as curvas de fracionamento.
- ✓ Finalmente, a dessorção dos compostos com CO₂ seria necessária para determinar a vantagem do processo proposto em relação aos métodos tradicionais de desterpenação e mesmo as outras metodologias empregando fluidos supercríticos. Neste caso, análises econômica e sensorial do concentrado de oxigenados retido na sílica gel seria de fundamental importância.

7 BIBLIOGRAFIA

- ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; de REUCK, K.M. *International thermodynamic tables of the fluid state carbon dioxide*. Oxford, New York: Pergamon Press. Cap. 2, v.3, 1976.
- BARTH, D.; CHOUCI, D.; DELLA PORTA, G.; REVERCHON, E.; PERRUT, M. Desorption of lemon peel oil by supercritical carbon dioxide: deterpenation and psoralens elimination. *The Journal of Supercritical Fluids*, 7, pp. 177-183, 1994.
- BAUER, K.; GARBE, D. *Common fragrance and flavor materials: preparation, properties and uses*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1985.
- BRADDOCK, R.J. By-products of citrus fruit. *Food Technology*, pp. 74 - 77, set.1995.
- BRADDOCK, R.J.; TEMELLI, F.; CADWALLADER, K.R. Citrus essential oils - a dossier for material safety data sheets. *Food Technology*, pp.114-116, nov. 1986.
- BRUNNER, G. *Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes*. Darmstadt: Steinkopff, 1994, v.4, 386p.
- BUCKHOLZ JR., L.; DAUN, H. Instrumental and sensory characteristics of orange oil oxidation. *Journal of Food Science*, vol. 43, pp.535-539, 1978.
- BÜDICH, M.; BRUNNER, G.; HOFFMANN, S.; JUNG, S. Données d'équilibre du système essence de peau d'orange / CO₂ supercritique. In: *3ème Colloque sur des Fluides Supercritiques*. Grasse - France, 1996, pp. 197 - 204.
- CATCHPOLE, O.J.; BERNIG, R.; KING, M.B. Measurement and correlation of packed-bed axial dispersion coefficients in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, pp. 824-828, 1996.
- CLARK, G.S. Linalool. *Perfumer & Flavorist*, vol. 13, pp. 49-54, ago./set. 1988.

- CUSSLER, E.L. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Melbourne, Austrália: Cambridge University Press, 1984, 525 p.
- DAVESAC, R.R. *Desenvolvimento de um pacote computacional para a simulação dos processos de separação por bombeamento paramétrico térmico*. Florianópolis, 1997, 132 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
- DE KEIZER, A.; MICHALSKI, T.; FINDENEGG, G.H. Fluids in pores: experimental and computer simulation studies of multilayer adsorption, pore condensation and critical point shifts. *Pure & Appl Chem.*, vol 63, n 10, pp. 1495-1502, 1991.
- DI GIACOMO, G.; BRANDONI, V.; DEL RE, G.; MUCCIANTE, V. Solubility of essential oil components in compressed supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 52, pp. 405-411, 1989.
- DRAGOCO Perfumes e Aromas LTDA. Comunicação pessoal, 1996.
- DUGO, P.; MONDELLO, L.; BARTLE, K.D.; CLIFFORD, A.A.; BREEN, D.G.P.A.; DUGO, G. Deterpenation of sweet orange and lemon essential oils with supercritical carbon dioxide using silica gel as an adsorbent. *Flavour and Fragrance Journal*, vol. 10, pp 51-58, 1995.
- EKART, M.P.; BENNETT, K.L.; EKART, S.M.; GURDIAL, G.S.; LIOTTA, C.L.; ECKERT, C.A. Cosolvent interactions in supercritical fluid solutions. *AIChE Journal*, vol 39, no 2, pp. 235 - 248, 1993.
- FERREIRA, S.R.S. *Cinética de transferência de massa na extração supercrítica de óleo essencial de pimenta do reino*. Campinas, 1996, 218p. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, SP.
- FISHER, M.E.; NAKANISHI, H. Scaling theories for the criticality of fluids between plates. *J. Chem. Phys.*, 75(12), pp. 5857-5863, 1981.

FLORIDA Chemical Company, Inc. *d-Limonene: product data sheet*, 1997. Endereço eletrônico:
<http://www.floridachemical.com/datasheets/d-limonene.html>

GIRONI, F.; LAMBERTI, L. Solubility of lemon oil components in supercritical carbon dioxide.
In: I FLUIDI SUPERCRITICI E LORO APPLICAZIONI. *Atti del III Congresso*, 1995, pp
165-172.

IKAN, R. *Natural products: a laboratory guide*. 2nd ed. San Diego, CA: Academic Press, Inc.
1991, 360p.

JOHNSON, J.D.; VORA, J.D. Natural citrus essences. *Food Technology*, pp. 93-97, dez. 1983.

KASSIM, D.M.; HAMEED, M.S. Direct extraction-separation of essential oils from citrus peels
by supercritical carbon dioxide. *Separation Science and Technology*, 24 (15), pp. 1427 –
1435, 1989/90.

KAUTZ, C.B.; WAGNER, B.; SCHNEIDER, G.M. High-pressure solubility of 1,4-bis-(n-
alkylamino)-9,10-anthraquinones in near and supercritical carbon dioxide. *Journal of
Supercritical Fluids*, 13, pp. 43-47, 1998.

KIM, M.J.; HOLSTE, J.C.; HALL, K.R.; SLATTERY, J.C. Supercritical adsorption in small
pores. *Journal of Colloid and Interface Science*, 158, pp. 488-501, 1993.

KIRCHNER, J.G.; MILLER, J.M. Preparation of terpeneless essential oils: a chromatographic
process. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 44, no.2, pp. 318 - 321, 1952.

MARQUES, D.S. *Desterpenação de óleo essencial de laranja por cromatografia preparativa de
fluido supercrítico*. Campinas, 1997, 331p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de
Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, SP.

MARTEAU, Ph.; OBRIOT, J.; TUFEU, R. Experimental determination of vapor-liquid
equilibria of CO₂ + limonene and CO₂ + citral mixtures. *The Journal of Supercritical Fluids*,
8, pp. 20 - 24, 1995.

- McHUGH, M.; KRUKONIS, V. *Supercritical fluid extraction: principles and practice*. Stoneham, MA: Butterworth-Heinemann, 1994, 512 p.
- MOHAMED, R.S. Extração e fracionamento de produtos de ocorrência natural com fluidos supercríticos. *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, 17(4), pp. 344 - 353, dez. 1997.
- OWUSU-YAW, J.; MATTHEWS, R.F.; WEST, P.F. Alcohol deterpenation of orange oil. *Journal of Food Science*, volume 51, no. 5, pp. 1180 - 1182, 1986.
- PINTO, L.T. *Um estudo do transiente da difusão gasosa em meios porosos*. Rio de Janeiro, 1994, 197 p. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- PITOL FILHO, L.; BECCHI, D.; BRINGHENTI, C.; PORTO, L.M.; PINTO, L.T. Evaluation of equilibrium models for adsorption of n-butylamine on alumina. *Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção*. Florianópolis, 1998 (a ser publicado).
- PULEO, S.L.; RIT, T.P. Orange peel wax. *Cosmetics & Toiletries® magazine*, vol. 109, pp. 42-48, ago. 1994.
- RAY, M.S. Equilibrium-staged separations: a bibliography (1991). *Separation Science and Technology*, 28(6), pp. 1361 - 1378, 1993.
- RAY, M.S. Equilibrium-staged separations: a bibliography update (1992-1993). *Separation Science and Technology*, 29(17), pp. 2359 - 2385, 1994a.
- RAY, M.S. Equilibrium-staged separations: a bibliographic update (1994). *Separation Science and Technology*, 30(20), pp. 3723 - 3745, 1995.
- RAY, M.S. Equilibrium-staged separations: a bibliography update (1995). *Separation Science and Technology*, 32 (7), pp. 1163-1187, 1997.
- RAY, M.S. Supercritical extraction: a bibliographic guide (1980 - 1993). *Separation Science and Technology*, 29(16), pp. 2203 - 2213, 1994b.

- REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. *The properties of gases and liquids*. New York: Mc Graw-Hill, 1987.
- REVERCHON, E. Supercritical desorption of limonene and linalool from silica gel: experiments and modelling. *Chemical Engineering Science*, 52 (6), pp. 1019 - 1027, 1997b.
- REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *Journal of Supercritical Fluids*, 10, pp 1-37, 1997.
- RIAZI, M.R.; WHITSON, C.S. Estimating diffusion coefficients of dense fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.32, n.12, pp. 3081-2088, 1993.
- RODRIGUES, A.E.; CHENOU, C.; de la VEGA, M.R. Protein separation by liquid chromatography using permeable POROS Q/M particles. *The Chemical Engineering Journal*, 61, pp. 191-201, 1996.
- RODRIGUES, A.E.; RAMOS, A.M.D.; LOUREIRO, J.M.; DIAZ, M.; LU, Z.P. Influence of adsorption-desorption kinetics on the performance of chromatographic processes using large-pore supports. *Chem. Eng. Sci.*, vol 47, no. 17/18, pp. 4405-4413, 1992.
- RUTHVEN, D.M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: Wiley, 1984.
- SANT'ANA, H.B. *Desenvolvimento de uma metodologia para determinação da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado*. Campinas, 119 p, 1996. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- SARRADE, S.; RIOS, G.M.; CARLÉS, M. Nanofiltration membrane behavior in a supercritical medium. *Journal of Membrane Science*, 114, pp. 81-91, 1996.
- SATO, M.; GOTO, M.; HIROSE, T. Fractional extraction with supercritical carbon dioxide for the removal of terpenes from citrus oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, pp. 3941 - 3946, 1995.

- SATO, M.; GOTO, M.; HIROSE, T. Supercritical fluid extraction for the removal of terpene in citrus oil. *Anais ISEC-96*, Melbourne, Austrália, 1996.
- SATO, M.; GOTO, M.; HIROSE, T. Supercritical fluid extraction on semibatch mode for the removal of terpene in citrus oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, pp. 1906 - 1911, 1996b.
- SATO, M.; GOTO, M.; KODAMA, A.; HIROSE, T. Chromatographic analysis of limonene and linalool on silica gel in supercritical carbon dioxide. *Sep. Sci. Technol.*, 33 (9), pp. 1283 - 1301, 1998.
- SOVOVÁ, H.; PROCHÁZKA, J. Calculation of compressed carbon dioxide viscosities. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.32, n.12, pp. 3162-3169, 1993.
- SPRICIGO, C.B. *Extração de óleo essencial de noz-moscada com dióxido de carbono a altas pressões*. Florianópolis, 1998, 100p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
- STAHL, E.; GERARD, D. Solubility behaviour and fractionation of essential oils in dense carbon dioxide. *Perfumer & Flavorist*, vol.10, pp 29 - 37, abr./mai. 1985.
- TAN, C.-S.; LIOU, D.C. Axial dispersion of supercritical carbon dioxide in packed beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, pp 1246 - 1250, 1989.
- TEMELLI, F. *Supercritical carbon dioxide extraction of terpenes from cold-pressed Valencia orange oil*. PhD Thesis, University of Florida, 1987.
- TEMELLI, F.; CHEN, C.S.; BRADDOCK, R.J. Supercritical fluid extraction in citrus oil processing. *Food Technology*, pp. 145 - 150, jun 1988.
- TEMELLI, F.; BRADDOCK, R.J.; CHEN, C.S.; NAGY, S. Supercritical carbon dioxide extraction of terpenes from orange essential oil. In: **SUPERCritical FLUID EXTRACTION AND CHROMATOGRAPHY**. Ed. B.A Charpentier and M.R. Sevenants, *ACS Symposium Series*, no. 366, pp.111-126, 1988b.

- TEMELLI, F.; O'CONNELL, J.P.; CHEN, C.S.; BRADDOCK, R.J. Thermodynamic analysis of supercritical carbon dioxide extraction of terpenes from cold-pressed orange oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, pp. 618-624, 1990.
- TZAMTZIS, N.E.; LIODAKIS, S.E.; PARISSAKIS, G.K. The deterpenation of orange and lemon oil using preparative adsorption chromatography. *Flavour and Fragrance Journal*, vol 5, pp 57-67, 1990.
- VIEIRA DE MELO, S.A.B. 10 Anos de desterpenação do óleo de casca de laranja com CO₂ supercrítico. *Boletim SBCTA*, 31(2), pp. 229 - 240, jul./dez. 1997.
- VIEIRA DE MELO, S.A.B.; ULLER, A.C.; PESSOA, F.L.P. Modelagem e simulação da desterpenação do óleo de casca da laranja com CO₂ supercrítico em modo semi-contínuo. *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, 17(4), pp. 475 - 480, dez. 1997.
- WANKAT, P.C. *Separations in Chemical Engineering: equilibrium staged separations*. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1988, 707 p.

APÊNDICE I – BALANÇO DE MASSA

Os compostos solubilizados pelo CO₂ na etapa de dissolução seguem à coluna de fracionamento, em que suas concentrações são descritas conforme o balanço de massa deduzido a seguir.

A equação da conservação do composto j para um elemento de comprimento dz na coluna é:

$$\begin{array}{l} \text{Acúmulo de j} \\ \text{na fase fluida} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Acúmulo de j} \\ \text{na fase sólida} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Transporte de j} \\ \text{por convecção:} \\ \text{entrada - saída} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Transporte de j por} \\ \text{dispersão: entrada -} \\ \text{saída} \end{array}$$

sendo:

$$\text{Acúmulo de j na fase fluida} = \varepsilon_b \rho_{\text{CO}_2} \frac{\partial C_j}{\partial t} A dz \quad (\text{I.1})$$

$$\text{Acúmulo de j na fase sólida} = (1 - \varepsilon_b) \rho_{\text{silica}} \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial t} A dz \quad (\text{I.2})$$

$$\text{Transporte de j por convecção} = Au \rho_{\text{CO}_2} C_j - \left[Au \rho_{\text{CO}_2} C_j + Au \rho_{\text{CO}_2} \frac{\partial C_j}{\partial z} dz \right] \quad (\text{I.3})$$

$$\text{Transporte de j por dispersão} = AN_j - \left[AN_j + A \frac{\partial N_j}{\partial z} dz \right] \quad (\text{I.4})$$

Se o fluxo N_j for dado pela relação a seguir:

$$N_j = -\varepsilon_b D_{ax} \rho_{\text{CO}_2} \frac{\partial C_j}{\partial z} \quad (\text{I.5})$$

Então a equação da conservação fica:

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_j}{\partial t} + (1 - \varepsilon_b) \frac{\rho_{silica}}{\rho_{CO_2}} \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial t} = -u \frac{\partial C_j}{\partial z} + \varepsilon_b D_{ax} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \quad (I.6)$$

Introduzindo a variável adimensional de espaço x ($x = z / L$) e dividindo a equação por ε_b tem-se:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \left(\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) \frac{\rho_{silica}}{\rho_{CO_2}} \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial t} = \frac{u}{\varepsilon_b L} \left(\frac{\varepsilon_b D_{ax}}{uL} \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} - \frac{\partial C_j}{\partial x} \right) \quad (I.7)$$

Finalmente tem-se:

$$\frac{\partial C_j}{\partial \theta} + \left(\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) \frac{\rho_{silica}}{\rho_{CO_2}} \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} - \frac{\partial C_j}{\partial x} \quad (I.8)$$

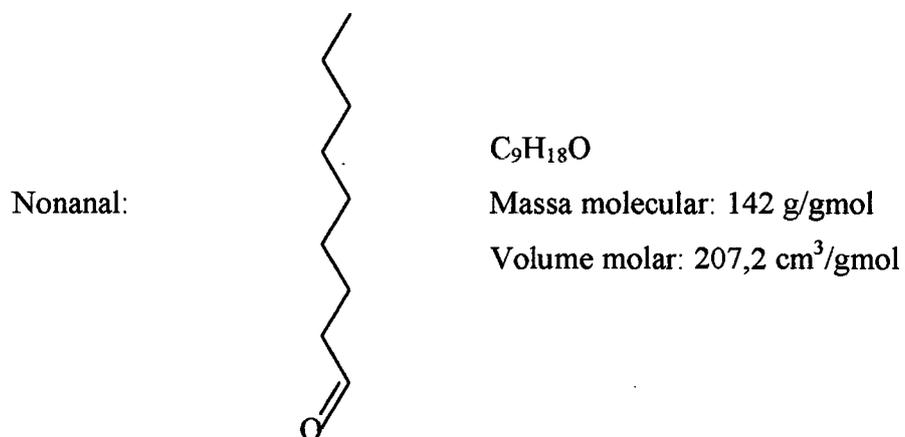
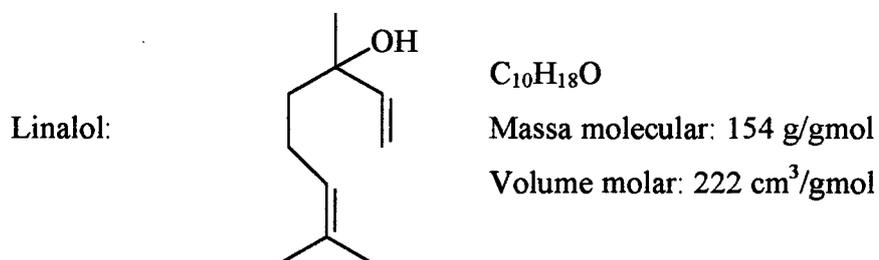
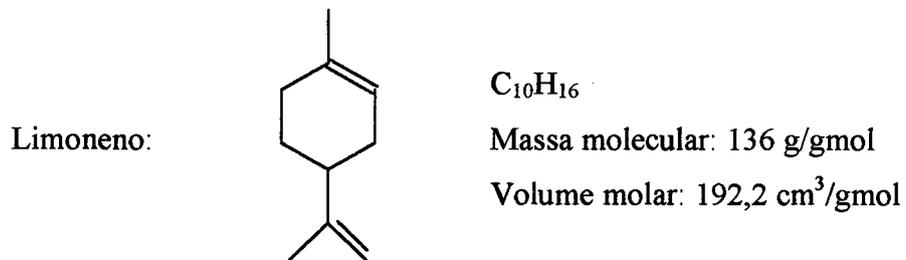
em que $\theta = \frac{t}{\tau} = t \frac{u}{\varepsilon_b L}$ (I.9)

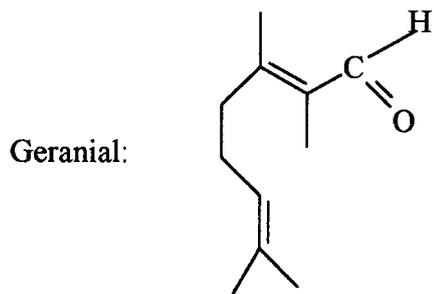
$$Pe = \frac{uL}{\varepsilon_b D_{ax}} \quad (I.10)$$

Para a segunda semi-coluna o procedimento é similar, contudo somente considera-se a fase fluida.

APÊNDICE II – FÓRMULAS ESTRUTURAIS

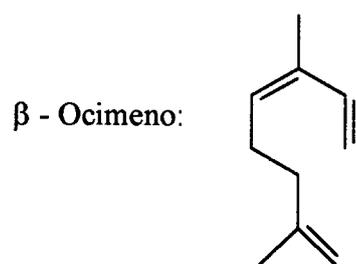
Os compostos identificados mediante espectrometria de massa são os seguintes:





Massa molecular: 166 g/gmol

Volume molar: 236,8 cm³/gmol



Massa molecular: 136 g/gmol

Volume molar: 207,2 cm³/gmol

APÊNDICE III – CURVA PARA ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

As análises cromatográficas das amostras foram efetuadas de acordo com o exposto na seção 3.4.3. Para determinar a concentração de limoneno no óleo original, preparou-se uma série de soluções padrão de óleo em clorofórmio, mantendo-se a concentração de naftaleno em 0,007 g/g, valor em que o pico deste composto não sofria qualquer deformação no cromatograma. Analisadas as soluções, preparou-se a curva padrão, apresentada na Figura III.1.

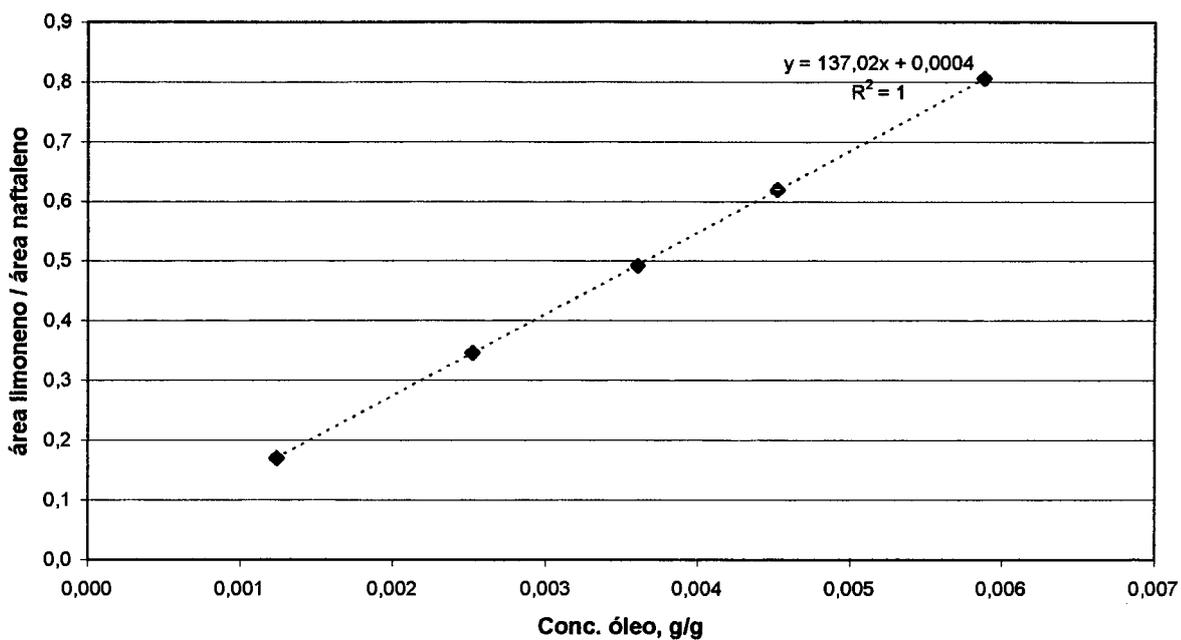


Figura III.1 – Curva padrão para análises cromatográficas.

Como a área do pico é diretamente proporcional à concentração do composto, o coeficiente angular da melhor reta na Figura III.1 é igual à razão entre a fração mássica de limoneno e a concentração de naftaleno, conforme a equação a seguir:

$$\frac{A_{\text{lim oneno}}}{A_{\text{naftaleno}}} = a \cdot C_{\text{óleo}} + b = \frac{C_{\text{lim oneno}}}{C_{\text{naftaleno}}} = \frac{x_{\text{lim oneno}}}{C_{\text{naftaleno}}} C_{\text{óleo}} + b \quad (\text{III.1})$$

Portanto, neste caso:

$$\frac{x_{\text{lim oneno}}}{C_{\text{naftaleno}}} = 137,02 \rightarrow x_{\text{lim oneno}} = 0,95915 \text{ g/g}$$

Com a fração mássica de limoneno no óleo, pode-se refazer a curva padrão, contudo tendo desta vez como abcissa a concentração de limoneno na amostra, conforme se vê na Figura III.2

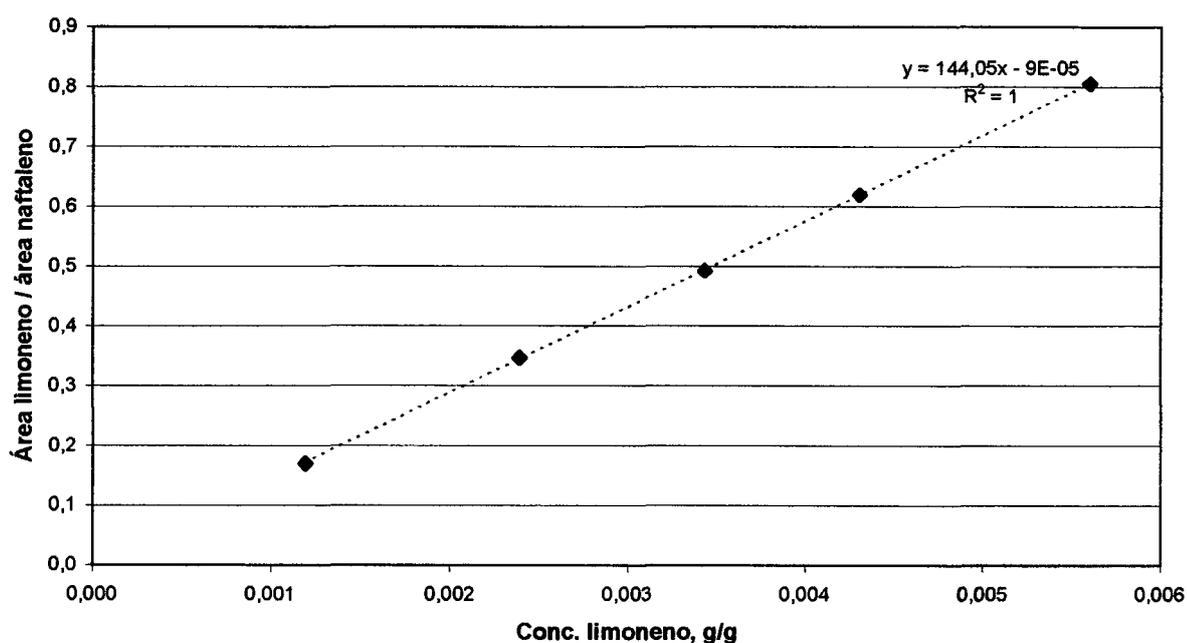


Figura III.2 – Curva padrão para análises cromatográficas em termos da concentração de limoneno.

Feita a diluição, sabe-se a concentração de óleo da amostra. Após as análises, calcula-se a razão entre as áreas do limoneno e do naftaleno, obtendo-se então, a partir da Figura III.2, a concentração de limoneno. A fração mássica é o quociente entre as concentrações de limoneno e do óleo.

APÊNDICE IV – DADOS DA POROSIMETRIA DE MERCÚRIO

Os dados obtidos após a intrusão do mercúrio na sílica gel foram os seguintes:

Volume total de mercúrio:	1,3617 ml/g
Área total dos poros:	91,881 m ² /g
Diâmetro médio dos poros (calculado pelo volume):	38,02 µm
Diâmetro médio dos poros (calculado pela área):	0,0084 µm
Diâmetro médio do poro (4V/A):	0,0593 µm
Densidade:	0,4503 g/ml
Densidade aparente:	1,1640 g/ml
Porosidade:	61,31%

A Tabela IV.1 a seguir relaciona os dados da intrusão, de acordo com a pressão do sistema.

Tabela IV.1 – Dados da porosimetria de acordo com a pressão do sistema.

P, MPa	Diâmetro, µm	Volume acum., ml/g	ΔV, ml/g	Área acum., m ² /g	ΔA, m ² /g
0,0065	192,4076	0,0000	0,0000	0,000	0,000
0,0089	139,8787	0,0028	0,0028	0,000	0,000
0,0112	111,6784	0,0074	0,0047	0,000	0,000
0,0134	93,2204	0,0134	0,0059	0,000	0,000
0,0151	82,6111	0,0217	0,0084	0,001	0,000
0,0184	67,7306	0,0464	0,0247	0,002	0,001
0,0210	59,4065	0,1215	0,0751	0,007	0,005
0,0250	49,7903	0,2958	0,1743	0,020	0,013
0,0306	40,7901	0,5910	0,2953	0,046	0,026
0,0361	34,5731	0,7906	0,1996	0,067	0,021
0,0429	29,0341	0,9272	0,1366	0,084	0,017
0,0511	24,3899	0,9870	0,0598	0,093	0,009

Tabela IV.1 – Dados da porosimetria de acordo com a pressão do sistema (continuação).

P, MPa	Diâmetro, μm	Volume acum., ml/g	ΔV , ml/g	Área acum., m^2/g	ΔA , m^2/g
0,0599	20,8196	1,0178	0,0308	0,098	0,005
0,0721	17,2901	1,0414	0,0237	0,103	0,005
0,0851	14,6598	1,0562	0,0148	0,107	0,004
0,1008	12,3728	1,0686	0,0124	0,111	0,004
0,1199	10,4028	1,0759	0,0073	0,113	0,003
0,1444	8,6384	1,0821	0,0062	0,116	0,003
0,1719	7,2543	1,0865	0,0044	0,118	0,002
0,2840	4,3901	1,0914	0,0049	0,122	0,003
0,3955	3,1532	1,0932	0,0018	0,123	0,002
0,5678	2,1961	1,0942	0,0010	0,125	0,001
0,7873	1,5839	1,0946	0,0004	0,126	0,001
1,1182	1,1152	1,0952	0,0006	0,128	0,002
1,5744	0,7920	1,0962	0,0009	0,132	0,004
2,2202	0,5617	1,0977	0,0015	0,141	0,009
3,1464	0,3963	1,0989	0,0012	0,151	0,010
4,4575	0,2798	1,1003	0,0014	0,167	0,016
6,3351	0,1968	1,1020	0,0017	0,195	0,029
8,9126	0,1399	1,1044	0,0025	0,254	0,059
12,5759	0,0992	1,1079	0,0035	0,370	0,116
17,7607	0,0702	1,1127	0,0048	0,598	0,228
25,1276	0,0496	1,1197	0,0070	1,065	0,467
34,8570	0,0358	1,1294	0,0097	1,972	0,907
50,3055	0,0248	1,1465	0,0171	4,231	2,260
69,6552	0,0179	1,1693	0,0228	8,500	4,269
100,6440	0,0124	1,2087	0,0394	18,910	10,410
140,3498	0,0089	1,2627	0,0540	39,203	20,292
196,1242	0,0064	1,3553	0,0927	87,832	48,630
201,0619	0,0062	1,3617	0,0064	91,881	4,049

Tabela IV.1 – Dados da porosimetria de acordo com a pressão do sistema (os dados a seguir referem-se à etapa de extrusão).

P, MPa	Diâmetro, μm	Volume acum., ml/g	ΔV , ml/g	Área acum., m^2/g	ΔA , m^2/g
141,2941	0,0088	1,3320	-0,0297	76,052	-15,829
101,4268	0,0123	1,3050	-0,0270	65,839	-10,213
70,2505	0,0178	1,2732	-0,0318	57,365	-8,474
50,6032	0,0246	1,2517	-0,0215	53,308	-4,057
35,1155	0,0355	1,2357	-0,0160	51,186	-2,122
25,2954	0,0493	1,2233	-0,0124	50,015	-1,171
12,6749	0,0984	1,2031	-0,0202	48,922	-1,093
6,3286	0,1970	1,1917	-0,0114	48,614	-0,308
3,1628	0,3943	1,1855	-0,0063	48,529	-0,085
1,5771	0,7907	1,1824	-0,0031	48,508	-0,021
0,7843	1,5900	1,1788	-0,0036	48,496	-0,012
0,3879	3,2148	1,1765	-0,0023	48,492	-0,004
0,1938	6,4357	1,1731	-0,0034	48,489	-0,003
0,0985	12,6641	1,1694	-0,0037	48,488	-0,002

APÊNDICE V – GUIA PARA O USO DA ROTINA PDECOL

A rotina PDECOL, escrita em FORTRAN, resolve sistemas de n equações diferenciais parciais para uma variável de tempo e uma coordenada de espaço. Sistemas com mais variáveis independentes requerem que uma das coordenadas seja discretizada. Em se tratando de colunas empacotadas, por exemplo, em que as concentrações dependem do tempo, da posição no leito e da posição na partícula, geralmente discretiza-se o raio da partícula.

Imagine-se um problema hipotético com dispersão axial e convecção, tal qual o segundo subsistema na coluna de fracionamento, regido pela equação a seguir:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{V.1})$$

Para resolver tal problema, têm-se as condições de contorno e inicial:

$$t = 0 \rightarrow C = 0 \quad (\text{V.2})$$

$$x = 0 \rightarrow C|_{0-} = C|_{0+} - \frac{1}{Pe} \frac{\partial C}{\partial x}|_{0+} \quad (\text{V.3})$$

$$x = 1 \rightarrow \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (\text{V.4})$$

As seções seguintes discorrem acerca de cada uma das subrotinas necessárias à solução do sistema, bem como a respeito dos parâmetros de inicialização do programa.

V. 1 Parâmetros da rotina

O usuário deve escrever um programa principal que chame a subrotina PDECOL e que inicialize seus parâmetros, que são:

NPDE: número de equações diferenciais;

NINT: número de intervalos de integração;

NPTS: número de pontos (NINT+1);

KORD: grau do polinômio interpolante +1 (pode variar de 3 a 20);

NCC: número de condições de continuidade (2, se funções e derivadas primeiras forem contínuas, podendo variar desde 1 até KORD);

T0: tempo inicial;

TOUT: tempo de integração;

DT: erro de integração;

EPS: tolerância do erro de integração com respeito ao tempo;

IWORK(1) e IWORK(2): parâmetros requisitados pelo programa de acordo com o problema a ser resolvido;

XBKPT(I): com I variando de 1 a NPTS, posições dos pontos de colocação;

MF: indica se o Jacobiano do sistema será ou não utilizado. Ao empregar a subrotina pertinente, deve ser igual a 11 ou 21; do contrário, deve ser igual a 12 ou 22;

INDEX: para que o programa seja executado, seu valor deve ser fixado em 1. Se a rotina for finalizada sem problemas, assume valor 0; do contrário, assume outro valor qualquer, que indica o erro provável;

O apêndice seguinte contém o programa principal bem como as subrotinas definidas pelo usuário.

V. 2 Subrotina F

A subrotina F compreende as equações diferenciais, escritas da seguinte forma:

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \vec{f}(t, x, \vec{u}, \vec{u}_x, \vec{u}_{xx}) \quad (\text{V.5})$$

em que

$$\vec{u} = (u_1, u_2, \dots, u_{NPDE}) \quad (\text{V.6})$$

$$\vec{u}_x = \left(\frac{\partial u_1}{\partial x}, \frac{\partial u_2}{\partial x}, \dots, \frac{\partial u_{NPDE}}{\partial x} \right) \quad (\text{V.7})$$

$$\vec{u}_{xx} = \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2}, \dots, \frac{\partial^2 u_{NPDE}}{\partial x^2} \right) \quad (\text{V.8})$$

Para o problema em questão, deve-se escrever a equação como segue:

$$\text{FVAL}(1) = \text{UXX}(1) / \text{PE} - \text{UX}(1)$$

V.3 Subrotina BNDRY

A subrotina BNDRY relaciona as condições de contorno para o problema, contudo requer que se isolem em lados diferentes da equação os termos que dizem respeito ao tempo e ao espaço:

$$\vec{b}(\vec{u}, \vec{u}_x) = \vec{z}(t) \quad (\text{V.9})$$

Cada equação diferencial descrita na subrotina F, ainda que ordinária, exige que se escrevam as condições de contorno pertinentes da seguinte forma:

$$\vec{b}(\vec{u}, \vec{u}_x) = \frac{\partial \vec{b}}{\partial \vec{u}} \vec{u} + \frac{\partial \vec{b}}{\partial \vec{u}_x} \vec{u}_x \quad (\text{V.10})$$

$$\vec{z}(t) = \frac{\partial \vec{z}}{\partial t} t \quad (\text{V.11})$$

No caso de a equação ser ordinária, naturalmente todos os coeficientes do vetor \vec{b} serão iguais a zero. Para o problema proposto, escreve-se:

V.3.1 Para $x = 0$

$$\text{DBDU}(1,1) = 1.$$

$$\text{DBDUX}(1,1) = -1 / \text{PE}$$

Se a concentração à entrada for uma perturbação degrau, para assegurar a continuidade, deve-se aproximar o vetor \vec{z} à seguinte equação:

$$z(t) = C|_{0-} = C_0(1 - e^{-Mt}) \quad (\text{V.12})$$

De acordo com a equação anterior, quando $t = 0$, $z = 0$, mas seu valor atinge C_0 logo no primeiro intervalo de tempo (usando M suficientemente grande a fim de assegurar que isso ocorra).

Portanto:

$$\text{DZDT}(1) = C_0 * M * \text{EXP}(-M * T)$$

No caso de se tratar de um pulso retangular de duração DELTA, há a necessidade de primeiro introduzir no sistema um degrau positivo de magnitude C_0 para, após um tempo DELTA, aplicar um segundo degrau de igual magnitude, contudo de sinal contrário, conforme se vê nas seguintes equações:

Se $T > \text{DELTA}$

$$\text{DZDT}(1) = C_0 * M * \text{EXP}(-M * T)$$

Se $T \leq \text{DELTA}$:

$$\text{DZDT}(1) = C0 * M * (\text{EXP}(-M * T) - \text{EXP}(-M * (T - \text{DELTA})))$$

V.3.2 Para $x = 1$

$$\text{DBDU}(1,1) = 0.$$

$$\text{DBDUX}(1,1) = 1.$$

$$\text{DZDT}(1) = 0.$$

V. 4 Subrotina UINIT

Subrotina que abriga as condições iniciais do problema. Neste caso:

$$U(1) = 0.$$

V. 5 Subrotina DERIVF

Subrotina onde se escreve a matriz que representa o Jacobiano do sistema a ser resolvido. Como já se disse anteriormente, tal subrotina pode ser descartada, sendo para tanto necessário somente fixar MF igual a 12 ou 22. Se o sistema for representado pela equação genérica (V.5), o Jacobiano é igual a:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial \vec{f}}{\partial \vec{u}} \\ \frac{\partial \vec{f}}{\partial \vec{u}_x} \\ \frac{\partial \vec{f}}{\partial \vec{u}_{xx}} \end{bmatrix}$$

Para a presente equação, tem-se:

$$\text{DFDU}(1,1) = 0.$$

$$\text{DFDUX}(1,1) = 1.$$

$$\text{DFDUXX}(1,1) = 1. / \text{PE}$$