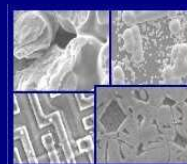




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**INCORPORAÇÃO DE MODELOS TERMODINÂMICOS NA
MODELAGEM MATEMÁTICA DE PROCESSOS DE EXTRAÇÃO
SUPERCRÍTICA**

RODRIGO SCOPEL SILVA
ENGENHEIRO QUÍMICO

ORIENTADOR: DR. RUBEM MÁRIO FIGUEIRÓ VARGAS

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Janeiro, 2013**



INCORPORAÇÃO DE MODELOS TERMODINÂMICOS NA MODELAGEM MATEMÁTICA DE PROCESSOS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

CANDIDATO: RODRIGO SCOPEL SILVA

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Rubem Mário F. Vargas

DR. RUBEM MÁRIO FIGUEIRÓ VARGAS - ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

Rafael de Pelegrini Soares

**DR. RAFAEL DE PELEGRINI SOARES - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
- UFRGS**

Carlos Alexandre dos Santos

DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

Nós somos apenas uma raça avançada de macacos em uma velocidade orbital de uma estrela média. Mas nós podemos compreender o Universo. O que nos faz algo muito especial.

(Stephen Hawking)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Jorge e Deborah e ao meu irmão Rafael.

AGRADECIMENTOS

À minha família pela formação, incentivo, por estarem em todos os momentos ao meu lado e especialmente por serem a maior riqueza que possuo. Agradeço, de joelhos, aos meus pais Jorge e Deborah e ao meu irmão Rafael. Aos meus avós, tios e tias pelo carinho e apoio incondicional. Agradeço ao meu primo Pablo por estar presente em todas as etapas de minha vida.

À minha namorada Priscila pelo amor e força.

Aos meus amigos de infância que até hoje propiciam as melhores conversas e momentos de distração.

Agradeço a todas as pessoas que fazem parte do Laboratório de Operações Unitárias da PUCRS pela ajuda, pelas ideias e principalmente pelas amizades que foram formadas. Ao professor Eduardo Cassel pelas horas, que não foram poucas, tirando minhas dúvidas. Ao professor Rubem Vargas por ter ajudado a pavimentar o caminho do meu título de mestre. Agradeço a estes dois professores por, desde o início de 2008, terem sido, acima de qualquer coisa, meus amigos.

À CAPES, pela oportunidade e bolsa de estudos.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	3
AGRADECIMENTOS	4
SUMÁRIO	5
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE QUADROS.....	11
LISTA DE SÍMBOLOS	12
RESUMO	16
ABSTRACT	17
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivos Específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. Extração Supercrítica.....	21
3.1.1. Fluido Supercrítico (FSC).....	22
3.2. Predição da Solubilidade de Extratos Vegetais em CO₂ Supercrítico	23
3.2.1. Modelo de Chrastil	23
3.2.2. Métodos de Cálculo de Propriedades de Compostos Puros.....	24
3.2.2.1. Pressão de Vapor	24
3.2.2.2. Fator acêntrico	24
3.2.2.3. Propriedades Críticas.....	25
3.2.3. Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)	26
3.2.4. Equações de Estado Cúbicas	27
3.2.5. Parâmetro Atrativo $\alpha(T)$	29
3.2.6. Regras de mistura empíricas	30
3.2.7. Regras de Mistura Preditivas	31
3.3. Modelagem da Transferência de Massa	32
3.4. Espécie Vegetal: <i>Syzygium aromaticum</i>.....	36

4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. Cálculo da Solubilidade em CO₂ Supercrítico	39
4.1.1. Propriedade dos Compostos Puros	39
4.1.2. Modelagem Termodinâmica.....	41
4.1.2.1. Parâmetros ajustáveis de $\alpha(T)$	41
4.1.2.2. Regras de mistura empíricas	41
4.1.2.3. Regra de mistura preditiva - LCVM	44
4.2. Extração Supercrítica.....	47
4.3. Análise Cromatográfica	49
4.4. Modelagem Matemática do Processo.....	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
5.1. Propriedades dos Compostos Puros	54
5.2. Validação da Modelagem Termodinâmica do ELV	55
5.3. Modelagem do ELV do Óleo de Cravo.....	60
5.4. Cálculo da Solubilidade	64
5.5. Extração Supercrítica.....	66
5.6. Análise Cromatográfica do Óleo Essencial de Cravo da Índia.....	68
5.7. Modelagem Matemática do Processo.....	69
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	76
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Diagrama de fases dos fluidos.	22
Figura 3.2. Cravo da Índia (<i>Syzygium aromaticum</i>).	37
Figura 3.3. Estrutura molecular dos compostos a) Eugenol; b) β -cariofileno e c) Acetato de eugenol	38
Figura 4.1. Algoritmo para estimação de parâmetros da regra de mistura.....	43
Figura 4.2. Unidade Piloto de Extração Supercrítica.....	48
Figura 5.1. Gráfico de pressão <i>versus</i> fração molar de CO ₂ do ELV P-x-y para o sistema binário (CO ₂ (1)/CH ₃ CH ₂ OH(2)) a T = 313 K. Dados de Day et al. (1996).....	56
Figura 5.2. Gráfico de pressão <i>versus</i> fração molar de CO ₂ do ELV P-x-y para o sistema binário (CO ₂ (1)/C ₆ H ₁₄ (2)) a T = 313 K. Dados de Li et al. (1981).....	57
Figura 5.3. Gráfico de pressão <i>versus</i> fração molar de CO ₂ do ELV P-x-y para o sistema binário (C ₆ H ₁₄ (1)/CH ₃ CH ₂ OH(2)) a T = 298 K. Dados de Smith e Robinson (1970).....	58
Figura 5.4. Gráfico de pressão <i>versus</i> fração molar de CO ₂ do ELV P-x-y para o sistema ternário (CO ₂ (1)/CH ₃ CH ₂ OH(2)/C ₆ H ₁₄ (3)) a T = 313 K. Dados de Mendo-Sánchez et al. (2012).	59
Figura 5.5. Gráfico de pressão <i>versus</i> fração molar de CO ₂ do ELV P-x-y para o sistema binário (CO ₂ (1)/CH ₃ CH ₂ OH(2)) a T = 298 K. Dados de Day et al. (1996).....	60
Figura 5.6. Gráfico de pressão <i>versus</i> fração molar de CO ₂ do ELV P-x-y para o sistema binário (CO ₂ (1)/óleo de cravo(2)) a T = 313 K. Dados de Souza et al. (2004).	61
Figura 5.7. Gráfico de pressão <i>versus</i> fração molar de CO ₂ para ilustrar os ELV P-x-y para o sistema binário (CO ₂ (1)/eugenol(2)) a T = 318 K. Dados de Cheng et al. (2000).	62
Figura 5.8. Gráfico de pressão <i>versus</i> fração molar de CO ₂ do ELV P-x-y para o sistema binário (CO ₂ (1)/ β -cariofileno(2)) a T = 323 K. Dados de Maschietti (2011).....	63

Figura 5.9. Gráfico de pressão <i>versus</i> fração molar de CO ₂ do ELV P-x-y para o sistema ternário (CO ₂ (1)/eugenol(2)/ β -cariofileno(3)) a T = 313 K. Dados de Souza et al. (2004).	64
Figura 5.10. Óleo essencial de cravo da Índia.	66
Figura 5.11. Cromatograma dos extratos obtidos nas condições: 1) 90bar/40°C; 2) 90bar/50°C; 3) 100bar/40°C e 4) 100bar/50°C.....	68
Figura 5.12. Rendimento experimental vs simulado na condição de 90 bar/40 °C....	70
Figura 5.13. Rendimento experimental vs simulado na condição de 90 bar/50 °C....	71
Figura 5.14. Rendimento experimental vs simulado na condição de 100 bar/40 °C..	72
Figura 5.15. Rendimento experimental vs simulado na condição de 100 bar/50 °C..	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Comparação entre os métodos Ambrose e Joback.....	26
Tabela 3.2. Parâmetros de entrada das equações cúbicas SRK e PR.	28
Tabela 3.3. Parâmetros ajustáveis das regras de mistura.	30
Tabela 3.4. Composição do óleo essencial do <i>S. aromaticum</i>	37
Tabela 4.1. Parâmetros de interação do modelo UNIFAC para a regra de mistura LCVM.	47
Tabela 5.1. Propriedades dos compostos puros.	54
Tabela 5.2. Parâmetros binários estimados para a mistura CO ₂ (1)/CH ₃ CH ₂ OH(2)...	55
Tabela 5.3. Parâmetros binários estimados para a mistura CO ₂ (1)/C ₆ H ₁₄ (2).....	56
Tabela 5.4. Parâmetros binários estimados para a mistura C ₆ H ₁₄ (1)/CH ₃ CH ₂ OH(2).	57
Tabela 5.5. Parâmetros binários utilizados para a mistura CO ₂ (1)/ CH ₃ CH ₂ OH(2)/ C ₆ H ₁₄ (3).....	58
Tabela 5.6. Parâmetros binários estimados para a mistura CO ₂ (1)/óleo de cravo(2).	61
Tabela 5.7. Parâmetros binários estimados para a mistura CO ₂ (1)/eugenol(2).	62
Tabela 5.8. Parâmetros binários estimados para a mistura CO ₂ (1)/β-cariofileno(2).	63
Tabela 5.9. Parâmetros binários da mistura CO ₂ (1)/eugenol(2)/β-cariofileno(3).....	64
Tabela 5.10. Solubilidade calculada para as diferentes condições de extração.	66
Tabela 5.11. Dados experimentais de rendimento(r) versus tempo da extração supercrítica.....	67
Tabela 5.12. Composição obtida através de GC/MS do óleo essencial de cravo da Índia em diferentes condições de extração.	69
Tabela 5.13. Parâmetros utilizados na modelagem matemática do processo.	70

Tabela 5.14. Parâmetros estimados e coeficientes de transferência de massa na condição de 90 bar/40 °C	71
Tabela 5.15. Parâmetros estimados e coeficientes de transferência de massa na condição de 90 bar/50 °C	72
Tabela 5.16. Parâmetros estimados e coeficientes de transferência de massa na condição de 100 bar/40 °C	73
Tabela 5.17. Parâmetros estimados e coeficientes de transferência de massa na condição de 100 bar/50 °C	74
Tabela 5.18. Coeficientes de determinação.	74

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Vantagens do uso do CO ₂	21
---	----

LISTA DE SÍMBOLOS

\bar{a}_i	Parâmetro definido pela função parcial das regras de mistura	
\bar{b}_i	Parâmetro definido pela função parcial das regras de mistura	
\bar{D}_p	Diâmetro médio da partícula	<i>m</i>
$\nu_k^{(i)}$	Número de subgrupos do tipo <i>k</i> na molécula da espécie <i>i</i>	
$\Gamma_k^{(i)}$	Coefficiente de atividade do grupo <i>k</i> na substância pura <i>i</i>	
Δ^*	Parâmetro da equação 4.1.6	
Δ_P	Variação de pressão	<i>kPa</i>
Δ_T	Variação de temperatura	<i>K</i>
a_0	Área superficial específica	<i>m⁻¹</i>
a_c	Parâmetro da equação 3.14	<i>kPa.m⁶/gmol²</i>
A^E	Energia em excesso de Helmholtz	<i>J/gmol</i>
A_M	Parâmetro do modelo LCVM	
a_{nm}	Parâmetro de interação de grupos	<i>K</i>
A_V	Parâmetro do modelo LCVM	
b_{nm}	Parâmetro de interação de grupos	
G^E	Energia em excesso de Gibbs	<i>J/gmol</i>
k_f	Coefficiente de transferência de massa da fase fluida	<i>m/s</i>
k_{ij}	Parâmetro das regras de mistura vdW1, vdW2 e MKP	
k_s	Coefficiente de transferência de massa da fase sólida	<i>m/s</i>
l_{ij}	Parâmetro da regra de mistura MKP	
n_A	Número de mols	
n_{ij}	Parâmetro das regras de mistura vdW2 e MKP	
P_{calc}	Pressão calculada	<i>kPa</i>

P_{exp}	Pressão experimental	kPa
p_i	Área superficial molecular relativa	
P_m	Massa de soluto de fácil acesso inicial	kg
P_{vap}	Pressão de vapor	kPa
Q_{CO_2}	Vazão de CO_2	m^3/s
Q_k	Parâmetro de grupo	
\dot{q}	Taxa de massa de solvente relativa a N	s^{-1}
r_i	Volume molecular relativo	
R_k	Parâmetro de grupo	
X_m	Fração do grupo m na mistura	
y_r	Solubilidade	kg/kg
z_i	Fração molar	
Z_m	Parâmetro do período lento de extração	
z_w	Parâmetro definido pela equação 4.27	
α_M	Parâmetro do modelo LCVM	
α_V	Parâmetro do modelo LCVM	
Γ_k	Coefficiente de atividade do grupo k na mistura	
θ_i	Fração da área superficial da molécula	
θ_m	Fração de área do grupo m na mistura	
ν_i	Parâmetro definido pela equação 4.15.1	
ρ_s	Massa específica da fase sólida	kg/m^3
Ψ_{mk}	Parâmetro UNIFAC	
Ω_i	Fração volumétrica da molécula	
$\% \Delta P$	Diferença média relativa entre as pressões	$\%$
A	Coefficiente de Antoine A	
a	Parâmetro atrativo das EoS.	$kPa.m^6/gmol^2$

A^*	Parâmetro definido pela equação 3.9	
b	Parâmetro repulsivo das EoS.	$m^3/gmol$
B	Coefficiente de Antoine B	
B^*	Parâmetro definido pela equação 3.10	
C	Coefficiente de Antoine C	
c	Parâmetro definido pela equação 4.1.3	
d	Parâmetro definido pela equação 4.1.4	
e	Quantidade adimensional de extrato	
f	Fugacidade	kPa
FO	Função objetivo	
h	Parâmetro definido pela equação 4.1.5	
J	Taxa de transferência de massa	kg/m^3s
K	Massa de soluto de difícil acesso inicial	kg
M	Massa molar	$g/gmol$
m	Parâmetro da equação 3.15	
N	Massa de sólido livre de soluto	
N_p	Número de pontos experimentais	
O	Massa inicial de soluto na fase sólida	kg
P	Pressão	kPa
P_c	Pressão crítica	kPa
q	Quantidade específica de solvente	
R	Constante dos gases ideais	$kPa.m^3/gmol.K$
T	Temperatura	K
t	Tempo	s
T_b	Temperatura de ebulição	K
T_c	Temperatura crítica	K
u	Parâmetro de entrada das EoS.	

U	Velocidade superficial do solvente	m/s
V	Volume	m^3
w	Parâmetro de entrada das EoS.	
W	Parâmetro do período rápido de extração	
x	Concentração relacionada ao soluto livre na fase sólida	
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida	
y	Concentração relacionada ao soluto livre na fase líquida	
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor	
Z	Fator de compressibilidade	
α	Parâmetro energético	
β	Parâmetro da equação 4.1	
γ	Coefficiente de atividade	
ε	Porosidade	
ζ	Parâmetro da EoS/G ^E	
θ	Parâmetro da equação 4.1	
λ	Parâmetro do modelo LCVM	
μ	Parâmetro da equação 4.2	
ν	Parâmetro da equação 3.2	
ξ	Parâmetro da equação 4.2	
ϖ	Parâmetro da equação 4.2	
ρ	Massa específica da fase fluida	kg/m^3
ϱ	Parâmetro da equação 3.2	
σ	Parâmetro da equação 4.1	
ϕ	Coefficiente de fugacidade	
ω	Fator acêntrico	

RESUMO

SCOPEL, R. S. Incorporação de Modelos Termodinâmicos na Modelagem Matemática de Processos de Extração Supercrítica. Porto Alegre, Brasil. 2012. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Óleo essencial de cravo da Índia (*Syzygium aromaticum*), amplamente cultivado nos países do leste, apresenta propriedades antibacteriana, anti-fúngica, inseticida e antioxidante. Devido às características da estrutura vegetal do cravo da Índia seu óleo essencial pode ser obtido através da extração por fluido supercrítico. O objetivo deste trabalho é modelar a solubilidade do óleo essencial de cravo em dióxido de carbono supercrítico e o processo de transferência de massa de sua extração. Para a modelagem termodinâmica, a equação de estado de Peng Robinson foi acoplada com quatro regras de mistura: van der Waals 1 (vdW1), van der Waals 2 (vdW2), Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP) e LCVM. Foram realizados cálculos isotérmicos do equilíbrio líquido-vapor de CO₂/óleo essencial de cravo, considerado como um sistema binário e CO₂/eugenol/ β -cariofileno como um sistema ternário, onde a composição do óleo é definida a partir dos seus compostos majoritários, isto é, eugenol e β -cariofileno. Foi desenvolvida uma rotina matemática no *software* Matlab para obter os parâmetros ajustáveis das regras de mistura, tanto para a mistura binária quanto para a mistura ternária, nas seguintes temperaturas: 313,2 K, 318,2 K, 328,2 K. Os resultados mostraram que a regra de mistura que melhor ajustou os dados experimentais para o sistema binário CO₂/óleo essencial de cravo foi vdW2, com um % ΔP de 3,07%. Para a mistura ternária, a regra de mistura que melhor representou os dados experimentais foi MKP com % ΔP igual a 2,18%. Ao acoplar os dados de solubilidade calculados ao modelo de transferência de massa, observou-se uma grande capacidade de representação dos dados experimentais de extração. O coeficiente de determinação (R^2) apresentou o valor mínimo de 0,9946 para as condições investigadas.

Palavras-chave: óleo essencial de cravo da Índia, *Syzygium aromaticum*, EoS de Peng-Robinson, modelagem termodinâmica, extração supercrítica

ABSTRACT

SCOPEL, R. S. Incorporation of Thermodynamics Models into the Mathematical Modeling of the Supercritical Extraction Processes. Porto Alegre, Brazil. 2012. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Clove (*Syzygium aromaticum*) essential oil is widely cultivated on eastern countries and has antifungal, antibacterial, insecticidal, and antioxidant properties. Given its vegetal structure, Clove essential oil can be extracted by supercritical fluid. The aim of this work is to model the solubility and the mass transfer process of clove essential oil in supercritical carbon dioxide. For the thermodynamic modeling, the Peng Robinson equation of state was coupled with four mixing rules: van der Waals 1 (vdW1), van der Waals 2 (vdW2), Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP) and LCVM. Isothermal vapor-liquid equilibria calculation of CO₂/clove essential oil were conducted as a binary system and CO₂/eugenol/ β -caryophyllene as a ternary system, where the oil composition is defined from major oil compounds, i.e., eugenol and β -caryophyllene. A Matlab mathematical procedure was developed to obtain the adjustable parameters of the mixing rules for both the binary and ternary mixture at the following temperatures: 313.2 K, 318.2 K and 328.2 K. Results show that the mixing rule that best fit the experimental data for the binary system CO₂/clove oil is vdw2 with a % ΔP of 3.07%. For the ternary mixture, the mixing rule that best represent the experimental data is MKP with a % ΔP of 2.18%. The coupling among solubility calculation and mass transfer model described quantitatively very well the extraction experimental data. The coefficient of determination (R^2) showed the minimum value of 0.9946 for conditions investigated.

Keywords: clove essential oil, *Syzygium aromaticum*, EoS Peng-Robinson, thermodynamic modeling, supercritical extraction

1. INTRODUÇÃO

A extração supercrítica é um método que pode ser utilizado para a obtenção de compostos voláteis oriundos de matéria prima vegetal, este processo se caracteriza por utilizar um solvente, normalmente CO_2 , no estado supercrítico para solubilizar produtos desejados. A modelagem matemática deste processo considera uma grande variedade de parâmetros que são incorporados a modelos de transferência de massa, sendo alguns destes estimados através de técnicas numéricas. Um dos principais parâmetros para a modelagem de transferência de massa é a solubilidade do extrato no solvente utilizado, esta propriedade pode ser calculada: a partir de modelos termodinâmicos; estimada diretamente a partir de dados de rendimento *versus* tempo mediante o uso de uma técnica de ajuste ou; o que é comumente aplicado, calculada através de equações com embasamento empírico.

A partir de um ponto de vista termodinâmico, a solubilidade pode ser calculada através da definição teórica do equilíbrio de fases, utilizando modelos que necessitam de dados experimentais ou modelos preditivos que empregam somente dados de propriedades dos componentes puros. Uma classe de equações que calcula a solubilidade são as equações de estado (EoS) cúbicas. Um dos fatores limitantes para o uso deste equacionamento, é a necessidade de dados experimentais de equilíbrio de fases de misturas binárias para estimar parâmetros associados a desvíos mais pronunciados da idealidade da mistura. Um equacionamento a partir de uma diferente abordagem, utilizado para descrever o comportamento do equilíbrio de fases, foi desenvolvido no final dos anos 70 por Huron-Vidal (Kontogeorgis e Coutsikos, 2012). Este equacionamento, denominado EoS/G^E , incorpora às EoS cúbicas, regras de mistura baseadas na energia em excesso de Gibbs, que é calculada através de um modelo de coeficiente de atividade como, por exemplo, o Modelo UNIFAC (Fredenslund et al., 1977).

Estudos sobre a modelagem de transferência de massa aplicada aos processos de extração supercrítica têm sido amplamente realizados para representar diferentes procesos que envolvem este fenômeno em distintas aplicações. Existem duas principais classes de modelos que vêm sendo aplicadas na modelagem da extração supercrítica: os modelos sustentados pela segunda lei de Fick (Reverchon, 1997), onde é considerado o balanço de massa em uma partícula que representa as matrizes contendo extratos e os modelos sustentados por equações diferenciais representativas da transferência de massa nas duas fases envolvidas no proceso de extração, uma fase solvente e uma fase sólida que caracteriza a matéria prima depositada no interior do extrator.

Neste trabalho a meta é incorporar o cálculo da solubilidade, a partir do uso de diferentes modelos termodinâmicos, a modelos de transferência de massa, visando introduzir conceitos teóricos à modelagem matemática dos processos de extração com fluidos supercríticos. A partir disto, o número de parâmetros que são estimados numericamente são reduzidos, estabelecendo assim uma ferramenta efetiva, rápida e precisa no processo de simulação do processo de extração supercrítica.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é representar e prever a solubilidade de extratos vegetais em CO₂ através do uso de modelos termodinâmicos e incorporá-la aos modelos de transferência de massa. A partir do equacionamento gerado será possível descrever processos de obtenção de extratos oriundos de produtos naturais com fluidos supercríticos, basicamente dióxido de carbono.

2.1. Objetivos Específicos

- Implementar computacionalmente modelos termodinâmicos utilizados no cálculo da solubilidade de extratos em fluidos supercríticos;
- Estimar parâmetros binários de EoS para três diferentes regras de mistura e comparar os resultados com os obtidos a partir do uso de modelos preditivos;
- Obter experimentalmente curvas de extração rendimento *versus* tempo para a obtenção de óleo essencial de cravo da Índia (*Syzygium aromaticum*);
- Modelar matematicamente o processo de extração supercrítica de obtenção de óleo essencial de cravo da Índia, incorporando a solubilidade gerada a partir do uso de EoS.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Extração Supercrítica

A extração por fluido supercrítico (EFS) em escala industrial teve início em 1970 com o processo de descafeinização do café, utilizando CO₂ supercrítico como solvente. A patente de processo (Zosel, 1974) descrevia o processo da seguinte forma: adicionar grãos de café em água e depois imergir em CO₂ supercrítico. A partir dos anos 80, ocorre um grande desenvolvimento nos processos de EFS para diferentes produtos como: a remoção de colesterol da manteiga, a remoção de solventes residuais presentes em monômeros, a obtenção de óleos essenciais a partir de produtos naturais e outros (Taylor, 1996).

Segundo Cassel et al. (2008), o princípio da extração supercrítica é definido como sendo a solubilização de determinados compostos de uma matriz sólida ou líquida em um solvente nas condições supercríticas. As vantagens do uso da EFS podem ser visualizadas no Quadro 3.1. O alto investimento inicial em comparação com os procesos de extração a baixa pressão pode ser considerado como a maior dificuldade para a utilização deste tipo de operação unitária.

Quadro 3.1. Vantagens do uso do CO₂.

Extração Supercrítica	Eficiência energética.
	Facilidade de separação solvente/extrato.
	Baixas temperaturas críticas de determinados solventes, consequentemente não alterando as propriedades dos compostos termolábeis extraídos.
	Elevado potencial de solubilização de compostos de médio e alto peso molecular em fluidos supercríticos.

Fonte: adaptado de Cassel et al.(2008)

Atualmente, a maior parte das plantas industriais de extração supercrítica estão localizadas nos Estados Unidos e na Europa, sendo a Alemanha o país de maior influência nesta área. Considerando os aspectos econômicos, Perrut (2000) ressalta que a maioria das companhias acredita que, devido ao alto investimento de uma unidade de EFS, estas deveriam ser destinadas somente à produção de produtos com alto valor agregado. O autor ainda conclui que plantas de EFS, com processo e o projeto otimizados, podem produzir tanto quanto os métodos clássicos de extração a baixa pressão, além disso, para determinadas situações é possível obter resultados que não são alcançados ao utilizar as técnicas convencionais (Perrut, 2000).

3.1.1. Fluido Supercrítico (FSC)

Fluidos supercríticos são substâncias que se encontram em pressão e temperatura acima do ponto crítico. Pode-se visualizar esta condição na Figura 3.1.

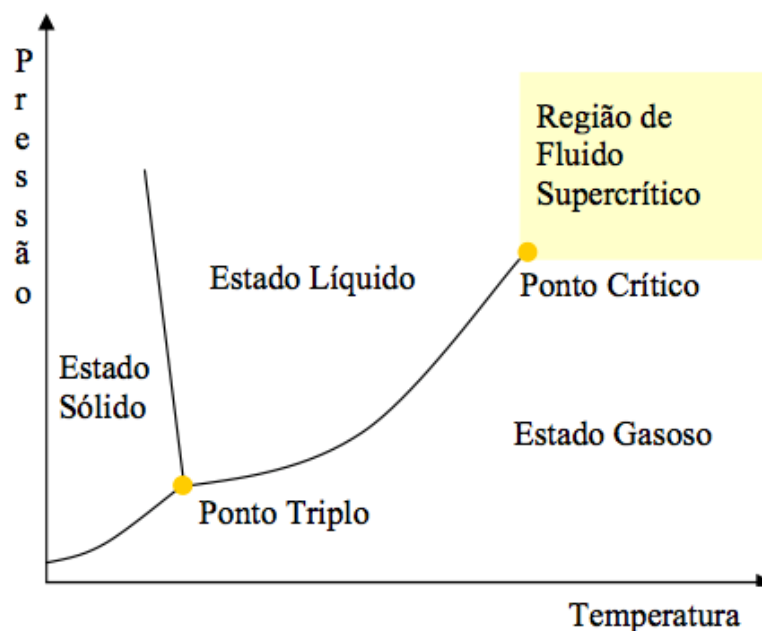


Figura 3.1. Diagrama de fases dos fluidos. Fonte: Cassel et al.(2008)

Os fluidos supercríticos apresentam algumas propriedades físicas similares aos gases e outras similares aos líquidos, levando em consideração o efeito de solubilização e transferência de massa. Devido a baixa tensão superficial dos fluidos

supercríticos, próxima de zero, o acesso ao interior de matrizes sólidas é facilitado, além disso, os fluidos supercríticos apresentam difusividade e viscosidade semelhantes aos fluidos no estado gasoso e densidade próxima ao estado líquido. A extração supercrítica desperta a atenção de muitos pesquisadores por combinar estas propriedades ao poder de solvatação, parâmetro este altamente dependente da pressão (Cassel, 1998).

Diversas substâncias podem ser utilizadas como solventes em processos de EFS, destas a de maior uso é o CO₂ por apresentar propriedades como: não ser inflamável, ser atóxico e não apresentar restrições quanto à eliminação no meio ambiente. Além disso, o custo do CO₂ é baixo, pode ser produzido com elevada pureza e é de fácil reciclagem dentro do processo (Brun et al., 2009).

3.2. Predição da Solubilidade de Extratos Vegetais em CO₂ Supercrítico

A solubilidade de determinado soluto em um fluido supercrítico é definida como a composição do extrato em equilíbrio com dióxido de carbono a alta pressão, ou seja, a soma das interações entre os equilíbrios binários dos compostos presentes no soluto (Fornari et al., 2009). Entre os equacionamentos mais utilizados para o cálculo da solubilidade entre dois fluidos, estão os que partem de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e os que derivam da equação proposta por Chrastil (1982).

3.2.1. Modelo de Chrastil

Chrastil (1982) apresenta um equacionamento que parte da cinética de reação e/ou da propriedade entrópica dos componentes. Por não apresentar a complexibilidade dos modelos baseados nas equações de estado, é um modelo comumente utilizado para a predição da solubilidade de extratos naturais em CO₂ supercrítico. Gómez-Prieto et al.(1978) e Kim et al. (1999) utilizam este modelo para calcular a solubilidade de óleos vegetais em CO₂ supercrítico. Fornari et al.(2009), ao aprimorarem o Modelo de Chrastil, citam que apesar de gerar resultados próximos aos obtidos experimentalmente, mesmo sendo ferramentas de fácil e

rápida aplicação, as equações do tipo Chrastil não podem substituir os modelos baseados em EoS que garantem o critério de isofugacidade de Gibbs.

3.2.2. Métodos de Cálculo de Propriedades de Compostos Puros

A grande variedade de compostos existentes na natureza descarta a possibilidade de existir bancos de dados contendo todas as informações de compostos puros necessárias para ser realizada a modelagem termodinâmica de determinados sistemas. Em função disso, diferentes métodos têm sido desenvolvidos para reproduzir propriedades de compostos puros como a pressão de vapor e as propriedades críticas.

3.2.2.1. Pressão de Vapor

Uma das equações mais utilizadas para o cálculo de pressão de vapor é a equação de Antoine (Eq. 3.1), equação esta que é aplicada a uma determinada faixa de temperatura. Para cada componente são estimados parâmetros A , B e C .

$$\ln P_{vap_i} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (3.1)$$

Para compostos que não apresentam valores ajustados com dados experimentais para os parâmetros da equação de Antoine, a literatura contém uma vasta gama de diferentes métodos que calculam esta propriedade. Segundo Reid et al.(1987), o método apresentado por Gómez-Nieto e Thodos (1978) descreve a pressão de vapor de maneira satisfatória para compostos de pequeno e médio peso molecular. Este método será descrito posteriormente.

3.2.2.2. Fator acêntrico

Entre os métodos existentes na literatura para o cálculo do fator acêntrico pode ser destacado o equacionamento empírico sugerido por Lee-Kesler. O

equacionamento do mesmo depende somente das propriedades críticas e temperatura de ebulição. O método está descrito a seguir (Lee e Kesler (1975)):

$$\omega = \frac{\rho}{\nu} \quad (3.2)$$

$$\rho = -\ln P_c - 5,97214 + 6,09648 \left(\frac{T_b}{T_c}\right)^{-1} + 1,28862 \ln \left(\frac{T_b}{T_c}\right) - 0,169347 \left(\frac{T_b}{T_c}\right)^6 \quad (3.2.1)$$

$$\nu = 15,2518 - 15,6875 \left(\frac{T_b}{T_c}\right)^{-1} - 13,4721 \ln \left(\frac{T_b}{T_c}\right) + 0,43577 \left(\frac{T_b}{T_c}\right)^6 \quad (3.2.2)$$

3.2.2.3. Propriedades Críticas

As propriedades críticas relevantes neste trabalho para fins de cálculo são a pressão (P_c) e a temperatura (T_c). As propriedades críticas podem ser obtidas diretamente de tabelas que contenham dados experimentais. Para o caso de compostos cujas propriedades não estejam disponíveis na literatura ou não existam fisicamente, utilizam-se métodos de contribuição de grupos.

Ambrose (1979) e Joback (1984), descritos a seguir, são dois métodos de contribuição de grupos que apresentam grande aplicabilidade.

- Ambrose

$$T_c = T_b \left[1 + (1,242 + \sum \Delta_T)^{-1} \right] \quad (3.3.1)$$

$$P_c = M (0,339 + \sum \Delta_P)^{-2} \quad (3.3.2)$$

- Joback

$$T_C = T_b [0,584 + 0,965 \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2]^{-1} \quad (3.4.1)$$

$$P_C = (0,113 + 0,0032n_A - \sum \Delta_P)^{-2} \quad (3.4.2)$$

Onde T_b é igual a temperatura normal de ebulição, M a massa molar e Δ_T , Δ_P e n_A parâmetros das equações.

A Tabela 3.1 apresenta uma comparação entre os erros dos valores calculados e dados experimentais para os métodos de estimação de propriedades críticas. A comparação foi realizada entre 390 compostos testados por Reid et al. (1987).

Tabela 3.1. Comparação entre os métodos Ambrose e Joback.

		Ambrose	Joback
T	Erro absoluto, K	4,3	4,8
	Média do erro percentual absoluto	0,7	0,8
P	Erro absoluto, bar	1,8	2,1
	Média do erro percentual absoluto	4,6	5,2

Fonte: Reid et al. (1987)

3.2.3. Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

O equilíbrio líquido-vapor a altas pressões de misturas contendo dióxido de carbono e compostos presentes em espécies vegetais é de importante aplicação para os cálculos de solubilidade associados aos processos extrativos que utilizam CO₂ supercrítico como solvente.

O equilíbrio líquido-vapor requer como condição necessária a igualdade das fugacidades (\hat{f}_i) das fases a temperatura (T) e pressão (P) constantes para todos os componentes presentes na mistura, sendo que tal condição é apresentada na Eq. 3.5.

$$\hat{f}_i^V(T, P, y_i) = \hat{f}_i^L(T, P, x_i) \quad i = 1, 2 \dots n \quad (3.5)$$

Onde

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad \text{e} \quad \hat{f}_i^L = x_i \hat{\phi}_i^L P \quad (3.5.1)$$

resultando na seguinte igualdade:

$$\hat{\phi}_i^V y_i = \hat{\phi}_i^L x_i \quad (3.5.2)$$

sendo x_i a fração molar do componente i na fase líquida, y_i a fração molar do componente i na fase vapor, $\hat{\phi}_i$ o coeficiente de fugacidade em mistura onde os sobrescritos V e L correspondem às fases líquido e vapor, respectivamente.

3.2.4. Equações de Estado Cúbicas

Equações de estado (EoS) cúbicas são amplamente aplicadas no cálculo dos coeficientes de fugacidade (Eq. 3.6) utilizados no equacionamento da isofugacidade do equilíbrio líquido-vapor para alta pressão, condição em que a fase líquida é compressível. Segundo Reid et al. (1987),

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (3.6)$$

onde \bar{Z}_i é definido pela propriedade parcial do fator de compressibilidade.

É possível encontrar na literatura centenas de EoS. Grande parte das equações bi-paramétricas podem ser descritas a partir do equacionamento genérico apresentado por Reid et al. (1987):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (3.7)$$

A Eq. 3.7 pode ser escrita da seguinte maneira em termos do fator de compressibilidade, Z :

$$Z^3 - (1 + B^* - uB^*) \cdot Z^2 + (A^* + wB^{*2} - uB^* - uB^{*2}) \cdot Z - A^*B^* - wB^{*2} - wB^{*3} = 0 \quad (3.8)$$

Eq. 3.8 pode apresentar até três soluções reais diferentes, se este for o caso, a maior raiz corresponde ao fator de compressibilidade do vapor e a menor raiz ao do líquido. E os parâmetros A^* e B^* são dados por:

$$A^* = \frac{a \cdot P}{R^2 \cdot T^2} \quad (3.9)$$

$$B^* = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad (3.10)$$

A Tabela 3.2 apresenta as constantes e parâmetros a serem introduzidos nas EoS mais clássicas da literatura.

Tabela 3.2. Parâmetros de entrada das equações cúbicas SRK e PR.

Equação	u	w	b	a
Soave-Redlich-Kwong	1	0	$\frac{0,08664R \cdot T_C}{P_C}$	$\frac{0,42748R^2 \cdot T_C^2}{P_C}$
Peng-Robinson	2	-1	$\frac{0,07780R \cdot T_C}{P_C}$	$\frac{0,45724R^2 \cdot T_C^2}{P_C}$

Fonte: Reid et al. (1987)

O coeficiente de fugacidade para a EoS de Peng-Robinson (Eq. 3.11) é apresentada a seguir:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b} (Z_i - 1) - \ln(Z_i - B^*) - \frac{a/bRT}{2\sqrt{2}} \left(1 + \frac{\bar{a}_i}{a} + \frac{\bar{b}_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z_i + (1 + \sqrt{2})B^*}{Z_i + (1 - \sqrt{2})B^*} \right) \quad (3.11)$$

Sendo os termos \bar{a}_i , \bar{b}_i definidos pelas funções parciais das regras de mistura, definidos de acordo com as equações:

$$\bar{a}_i \equiv \left[\frac{\partial(na)}{\partial(n_i)} \right]_{T,n_j} \quad (3.12)$$

$$\bar{b}_i \equiv \left[\frac{\partial(nb)}{\partial(n_i)} \right]_{T,n_j} \quad (3.13)$$

3.2.5. Parâmetro Atrativo $\alpha(T)$

Para garantir o efeito da temperatura no cálculo do parâmetro atrativo da EoS, Soave modificou a expressão para o termo atrativo de Redlich-Kwong adicionando a função $\alpha(T)$, que pode ser expressa em termos do fator acêntrico ω conforme é apresentado a seguir:

$$a = a_c \alpha(T) \quad (3.14)$$

$$a = a_c \left[1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (3.15)$$

Peng-Robinson (PR) utilizaram a mesma equação de parâmetros atrativos, obtendo dados de pressão de vapor satisfatórios para a faixa de temperatura entre $0,7T_c$ e T_c (Hernández-Garduza et al., 2002). Para PR EoS, o parâmetro m é descrito da seguinte forma:

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (3.16)$$

Desvios significativos entre os dados experimentais e os dados gerados pelas EoS ocorrem nos resultados de pressão de vapor para temperaturas inferiores de $0.7T_c$. Sendo assim, uma imensa gama de estudos que incorporam parâmetros ajustáveis no equacionamento de $\alpha(T)$, a partir de dados experimentais de pressão de vapor *versus* temperatura têm sido desenvolvidos. Valderrama (2003) apresenta uma variedade de funções para $\alpha(T)$ encontradas na literatura, entre eles, o modelo de Almeida et al.(1991) que será apresentado no capítulo 4.

3.2.6. Regras de mistura empíricas

Os resultados da modelagem termodinâmica do ELV de misturas são extremamente dependentes da regra de mistura utilizada, logo é indispensável considerar a assimetria entre os compostos da mistura, forças intermoleculares e outros efeitos responsáveis pelo desvio em relação ao comportamento ideal. Desta forma, regras de mistura com diferentes abordagens têm sido desenvolvidas. As mesmas consistem em somar os efeitos, citados anteriormente, entre compostos de acordo com a composição da mistura.

A Tabela 3.3 apresenta algumas regras de mistura empíricas encontradas na literatura. Estas regras necessitam de dados experimentais para realizar o ajuste de parâmetros binários. O número de parâmetros binários irá depender da quantidade de compostos presentes na mistura.

Tabela 3.3. Parâmetros ajustáveis das regras de mistura.

Regras de mistura	Parâmetros ajustáveis
Van der Waals (Clássica)	k_{ij}
Clássica com dois parâmetros	k_{ij}, n_{ij}
Panagiotopoulos-Reid	k_{ij}, k_{ji}, n_{ij}
Margules tipo Stryjek-Vera	k_{ij}, k_{ji}, n_{ij}
Van Laar tipo Stryjek-Vera	k_{ij}, k_{ji}, n_{ij}
Mathias-Klotz-Prausnitz	k_{ij}, l_{ij}, n_{ij}

Fonte: adaptado de Solorzano-Zavala et al.(1996).

3.2.7. Regras de Mistura Preditivas

Os modelos EoS/ G^E são regras de mistura para os termos energético e de co-volume das equações cúbicas de estado que incorporam um modelo de coeficiente de atividade como por exemplo UNIFAC (*Universal Functional Group Activity Coefficient Model*), UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical Activity Coefficients*), Wilson ou NRTL (*Non-Random Two Liquid*) às regras de mistura. Grande parte das EoS/ G^E são geradas a partir da igualdade da energia em excesso de Gibbs (G^E) ou da energia em excesso de Helmholtz (A^E) com um modelo de coeficiente de atividade (Eq. 3.17 e Eq. 3.18), normalmente de composição local. As pressões de referência mais utilizadas são a pressão infinita e a pressão zero (Kontogeorgis, 2010) e são consideradas as seguintes equações:

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_P^{EoS} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_P^M \quad (3.17)$$

$$\left(\frac{A^E}{RT}\right)_P^{EoS} = \left(\frac{A^E}{RT}\right)_P^M \quad (3.18)$$

onde M é o modelo de coeficiente de atividade.

Dahl e Michelsen (1990) propuseram uma pressão de referência aproximada de zero gerando dois modelos, MHV1 e MHV2. Posteriormente, Holderbaum e Gmehling (1991), utilizando a mesma referência de pressão, desenvolveram o modelo PSRK. Apesar desta nova referência de pressão gerar bons resultados para a solubilidade em gases, a mesma não se ajusta a sistemas muito assimétricos (Kontogeorgis et al., 2012).

O primeiro modelo de EoS/ G^E a considerar o problema da assimetria, LCVM (*Linear Combination of the Vidal and Michelsen Mixing Rules*), foi proposto por Tassios e colaboradores (Boukouvalas et al., 1994). Pelo sucesso da predição do

ELV de misturas assimétricas contendo, por exemplo, CO₂, este modelo tem sido bastante aplicado em cálculos de processos de separação que utilizam este composto. Seu equacionamento será apresentado no capítulo 4.

3.3. Modelagem da Transferência de Massa

Modelos matemáticos confiáveis são úteis para o processo de *scale-up* e necessários para determinar condições ótimas de operação das plantas de extração supercrítica. De acordo com Reverchon (1997), as substâncias a serem extraídas podem estar absorvidas na superfície externa, dentro dos poros, distribuídas dentro das células das plantas ou na forma livre na superfície do material. Para este mesmo autor, modelos com diferentes características e abordagens têm sido desenvolvidos. Entre os modelos é possível citar aqueles que estabelecem uma analogia do fenômeno de extração com a transferência de calor; outros baseados no balanço diferencial da transferência de massa no leito do extrator. Estes deduzidos a partir do balanço de massa diferencial nas duas fases envolvidas no processo de extração supercrítica: a matriz sólida e o fluido extrator. Por último, outra classe é indicada por Reverchon; a classe dos modelos empíricos, que muitas vezes são pouco mais que uma interpolação de dados experimentais, ainda que sejam úteis para situações em que a disponibilidade de informações sobre o processo seja incipiente. De qualquer maneira, seja qual for o modelo utilizado, este busca representar o fenômeno a partir de hipóteses, que são construídas no intuito de se aproximar do fenômeno real associado ao processo de extração. É importante ressaltar que a inclusão detalhada dos mecanismos da extração faz com que os modelos representem de modo mais satisfatório o fenômeno, em contrapartida, na grande maioria dos casos isto faz com que a complexidade do modelo aumente e com isto a sua solução matemática se torna mais difícil, o que pode torná-lo não atraente para uso em processos industriais, onde de forma geral se necessita de respostas rápidas e de fácil obtenção, mesmo que com certo grau de imprecisão. De qualquer forma, a busca do aprimoramento dos modelos matemáticos para o processo de extração supercrítica continua sendo realizada em áreas afetas ao campo científico, com o objetivo de compreender, acompanhar e controlar de forma mais adequada os processos industriais onde esta tecnologia de extração esteja presente. Para ilustrar, será

apresentada a seguir uma revisão breve e não exaustiva acerca dos diferentes modelos.

Reverchon et al. (1993) tratam a extração supercrítica como um fenômeno unicamente difusivo em uma única partícula, estendendo este comportamento para todo o leito do extrator. Para a solução deste modelo é utilizada a solução disponível na literatura para a transferência de calor de uma esfera quente resfriando em um meio uniforme, estabelecendo a analogia desta esfera com cada partícula do leito. Um dos fatores limitantes para a utilização deste tipo de equacionamento é que o rendimento da extração é superestimado, pois considera a extração individualizada para cada partícula, o que vem significar um comportamento próximo da idealidade. Neste tipo de modelo não se contabilizam possíveis interações entre as partículas constituintes do leito.

Sustentado por este mesmo tipo de hipótese, Gaspar et al. (2003) estudam o processo de extração supercrítica e comparam três modelos baseados na analogia entre os fenômenos da transferência de calor e da transferência de massa em geometria plana, estes modelos foram denominados pelo autor como SSP, SP e FP/SSP. O modelo SSP assume que o extrato está inicialmente distribuído de maneira uniforme no interior de partículas em forma de placa, o transporte difusivo ocorre no sentido da espessura da partícula e a transferência de massa é unicamente associada à difusão no interior desta partícula, sendo modelada pela segunda lei de Fick associada a uma condição de contorno, onde a concentração de extrato no fluido é desprezível frente à concentração na partícula, o balanço de massa na fase fluida é negligenciado. O modelo SP apresenta as mesmas considerações do SSP, porém é introduzida uma resistência externa à transferência de massa de caráter convectivo à condição de contorno associada à equação de difusão. O modelo FP/SSP associa um balanço de massa de caráter diferencial na fase fluida com o modelo SSP. Neste balanço é considerada a dispersão axial no sentido da altura do leito, a porosidade e a informação de inclusão de material vindo das partículas sólidas para o fluido é considerada e tem sua representação matemática no modelo SSP para a placa associada à estrutura vegetal.

Quanto à categoria de modelos empíricos, de acordo com Reverchon (1997) é a falta de informações referentes ao mecanismo de transferência de massa e relações de equilíbrio, que justificam sua existência e uso. Com esta abordagem, que possui um caráter mais simples, as equações utilizadas não apresentam um forte vínculo com o fenômeno físico propriamente dito. Mas servem para representar de forma aproximada os processos de extração. Nesta classe de abordagem, Nguyen (1991) considera um modelo experimental a partir de uma equação diferencial de primeira ordem, considerando que a vazão de SCF junto à superfície dos grãos é suficientemente grande para remover todo extrato para a fase gasosa, deixando então o produto de interesse solubilizado na mesma. O autor assume que a taxa de extração é proporcional a concentração de produto nos grãos a serem extraídos, obtendo uma solução exata simples para o modelo matemático. Esquivel et al. (1999) e Papamichail et al. (2000) relacionam o comportamento da curva de extração com a isoterma de Langmuir onde a variação de massa adsorvida é substituída pela variação de rendimento e a pressão do adsorbato é substituída pelo tempo de extração. Este modelo não leva em conta as interações do soluto com a matriz sólida.

Na classe de modelos matemáticos com origem no balanço diferencial nas fases que constituem o leito do extrator, vários modelos construídos sob diferente conjunto de hipóteses têm sido disponibilizados na literatura. Reverchon (1996) utiliza um modelo que considera o balanço de massa para as duas fases, introduzindo uma resistência interna de transferência de massa na fase sólida. O óleo essencial é considerado como um único elemento, os efeitos geométricos do vaso extrator não influenciam a extração e a massa específica assim como a vazão de solvente são consideradas constantes ao longo de todo o extrator. O autor utilizou previamente geometria esférica para as partículas contendo o soluto, o que, ao comparar com dados experimentais, acarretou erros de acordo com o tamanho da partícula introduzida no vaso de extração. Uma possível explicação seria a geometria não ser adequada às características do processo que estava sendo utilizada e, para isso, a geometria plana foi introduzida reduzindo o desvio dos dados experimentais. Neste modelo o balanço de massa para a fase fluida negligencia a dispersão axial, dando origem a uma equação diferencial parcial que deve ser solucionada concomitantemente com a equação diferencial para a fase sólida e uma

relação linear para descrever o equilíbrio sólido-líquido é utilizada pelo autor. Reverchon resolve o modelo matemático construído, utilizando procedimentos numéricos e aplica o modelo para investigar a extração de óleo de soja. Os resultados apresentados são adequados e coerentes sob aspectos teóricos.

Mais recentemente, Lucas et al. (2007) desenvolve uma solução analítica para um modelo generalizado de adsorção/dessorção, que segue a mesma construção apresentada por Reverchon (1997) e o mesmo conjunto de hipóteses físicas. Neste trabalho, é obtido, analiticamente, o perfil de concentração do soluto na fase líquida e sólida em função da posição e tempo, simultaneamente. O sistema analisado é composto de um leito fixo separado em duas fases (fixa/sólida e móvel/fluido) e é assumida uma relação linear entre a concentração do sólido e do fluido em equilíbrio junto à superfície do sólido.

Outro modelo que considera o balanço diferencial para as fases envolvidas na extração supercrítica foi proposto por Sovová (1994). A autora desenvolve um modelo mais articulado onde a matriz a ser extraída é representada como sendo um sistema composto de células abertas originadas do processo de moagem e células intactas. A partir destas considerações, o modelo é separado em estágios diferentes dependendo de qual das resistências à transferência de massa considerada esteja controlando o processo de extração. A primeira etapa do modelo está relacionada à transferência de massa das células rompidas ao longo de todo leito, ou seja, o soluto de fácil acesso está sendo extraído. Na segunda etapa o óleo essencial localizado no interior da partícula começa a ser extraído ao longo de todo leito, desta forma, a resistência à transferência de massa apresentada é superior, quando comparada a da primeira etapa. Entre as duas etapas mencionadas existe um período onde o soluto, tanto o de fácil acesso como o de difícil acesso, está sendo extraído dependendo da região do leito considerada.

Martínez et al. (2003) realiza o balanço no leito de extração e introduz o modelo estatístico logístico de crescimento populacional como uma das hipóteses do balanço diferencial para duas fases. Este modelo considera o extrato como a mistura de vários grupos de compostos, classificados de acordo com sua característica química. O autor desconsidera o acúmulo e a dispersão na fase líquida por

consequência do mesmo não ter influência significativa ao ser comparado com o efeito da convecção.

Outra categoria não incluída na classificação apresentada por Reverchon (1997) é a modelagem do processo de extração a partir de informações experimentais modeladas estatisticamente. Neste tipo de procedimento, a partir de um conjunto de parâmetros monitorados durante a extração, é construída uma equação matemática para uma variável do processo dependente dos parâmetros escolhidos. A partir de procedimentos estatísticos é determinada a forma de dependência da variável de processo com relação aos parâmetros, com isto uma função resposta fica estabelecida, constituindo uma ferramenta útil para desenvolver, otimizar e aperfeiçoar processos industriais (Zahedi e Azarpour, 2011). Adasoglu et al. (1994) utiliza uma ferramenta estatística para realizar a modelagem matemática da extração do óleo essencial de lavanda. O método estatístico experimental utilizado é baseado na “Composição Central de Segunda Ordem” que consiste em assumir diferentes “pesos”, dependendo da interferência, para cada parâmetro associado à extração.

É importante destacar que a maioria dos modelos de transferência de massa necessitam de informações acerca de solubilidade. Dependendo do encaminhamento adotado pelo pesquisador, equações empíricas (Sovová, 1994) ou determinação via ajuste de parâmetro (Reverchon, 1996) são usadas na avaliação da solubilidade, no sentido de viabilizar a simulação do processo de extração modelado por equações com origem na transferência de massa.

3.4. Espécie Vegetal: *Syzygium aromaticum*

Syzygium aromaticum, também conhecido por cravo da Índia (Figura 3.2), é uma planta nativa originária da Indonésia que se espalhou para outras regiões tropicais do planeta tendo como principais países que o cultivam Madagascar, Sri Lanka e China. O craveiro da Índia pertence à família das mirtáceas (*Myrtaceae*). Conforme Affonso (2012), o óleo essencial de cravo da Índia possui diferentes atividades terapêuticas: antidiabética, antioxidante, antitumoral, anestésica, anti-inflamatória, antiúlcera, antimicrobiana e inseticida.



Figura 3.2. Cravo da Índia (*Syzygium aromaticum*).

Entre os produtos gerados a partir do óleo de cravo, especificamente de seu composto majoritário (eugenol), estão a manufatura de produtos farmacêuticos, indústria alimentícia, perfumaria e como agente antimicrobiano. Polsin et al. (2007) relata a influência do eugenol como constituinte de cigarros oriundos da Indonésia no alívio da dor nos pulmões e garganta para pessoas que sofrem de asma.

A Tabela 3.4 apresenta a composição a partir da análise cromatográfica do óleo essencial do cravo extraído com diferentes tratamentos da matéria prima. É possível observar a presença de eugenol em grande quantidade quando comparado aos outros compostos comprovando sua majoritariedade.

Tabela 3.4. Composição do óleo essencial do *S. aromaticum*.

Componentes	Área (%)				
	FF	FSS	FSE	Pen	BFS
Eugenol	82,47	87,07	82,64	90,41	88,38
β -Cariofileno	10,78	8,29	10,45	3,61	0,64
α -Humuleno	1,44	1,08	1,63	0,6	-
Acetato de eugenol	1,89	-	-	3,76	10,98
Óxido de cariofileno	0,47	-	0,51	-	-

FF*: Folhas secas; FSS: Folhas secas ao sol; FSE: Folhas secas em estufa; Pen: Pedúnculos; BFS: Botões florais secos de *S. aromaticum*. Fonte: Affonso et al. (2012)

A estrutura molecular dos compostos majoritários podem ser observadas na Figura 3.3.

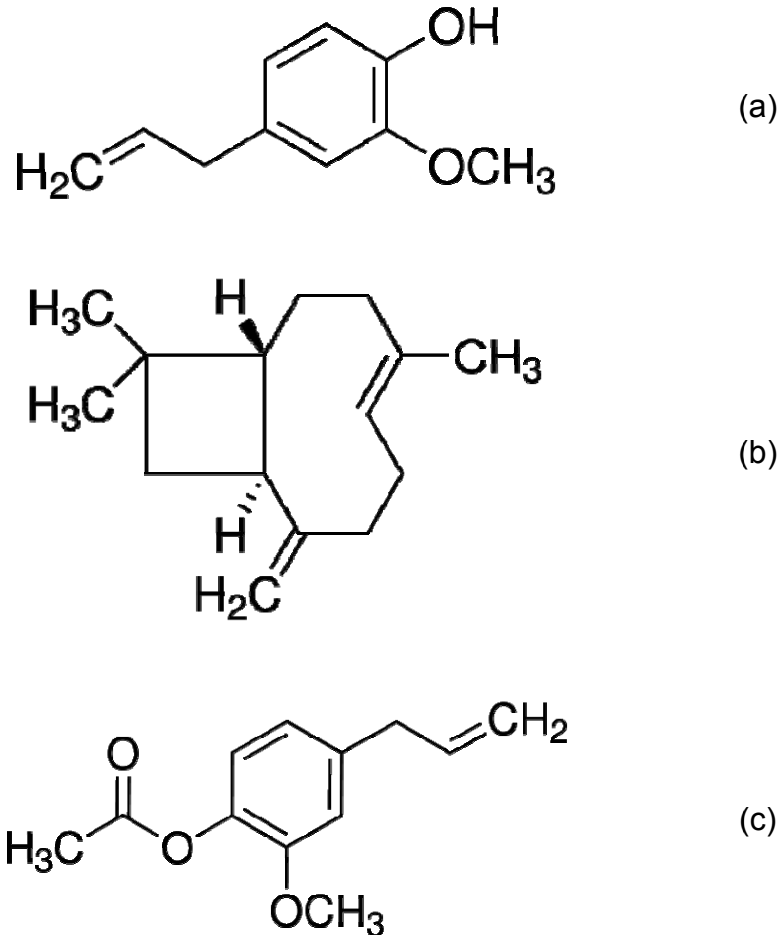


Figura 3.3. Estrutura molecular dos compostos a) Eugenol; b) α -cariofileno e c) Acetato de eugenol

Diferentes métodos de extração de óleo de cravo têm sido estudados, Wenqiang et al. (2007) compara as extrações por arraste a vapor, hidrodestilação, Soxhlet e extração supercrítica. O autor realizou os experimentos variando três parâmetros (pressão, temperatura e tamanho de partícula) onde, o parâmetro que apresentou maior efeito aparente em termos de rendimento de eugenol foi a variação de temperatura. Ao realizar a análise comparativa entre os diferentes tipos de extração, foi observado que o rendimento da extração Soxhlet é superior seguido da extração supercrítica. A vantagem da utilização da extração supercrítica é que a etapa de separação é bastante facilitada e são evitados os efeitos térmicos que possam comprometer a composição do óleo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Cálculo da Solubilidade em CO₂ Supercrítico

4.1.1. Propriedade dos Compostos Puros

Para o cálculo de pressão de vapor foi utilizado o modelo sugerido por Gomez-Nieto e Thodos (1978), onde os dados de entrada são as propriedades críticas e a temperatura de ebulição do componente.

O modelo de Gomez-Nieto e Thodos está descrito abaixo, Eq. 4.1., onde o subíndice r está relacionado à propriedade em sua forma reduzida.

$$\ln P_{vap_r} = \beta \left[\frac{1}{T_r^{\theta}} - 1 \right] + \sigma [T_r^7 - 1] \quad (4.1)$$

Sendo,

$$\sigma = ch + d\beta \quad (4.1.2)$$

$$c = \frac{1 - 1/T_{br}}{T_{br}^7 - 1} \quad (4.1.3)$$

$$d = \frac{1 - 1/T_{br}^m}{T_{br}^7 - 1} \quad (4.1.4)$$

$$h = T_{br} \frac{\ln(P_c/1,01325)}{1 - T_{br}} \quad (4.1.5)$$

Para o cálculo dos parâmetros ϑ , β e σ os compostos são divididos em três diferentes classes: não polar, polar e compostos contendo ligações de hidrogênio.

Compostos não polares:

$$\beta = -4,267 - \frac{221,79}{h^{2,5} \exp(0,0384h^{2,5})} + \frac{3,8126}{\exp(2272,44/h^3)} + \Delta^* \quad (4.1.6)$$

$$\vartheta = 0,78425 \exp(0,089315h) - \frac{8,5217}{\exp(0,74826h)} \quad (4.1.7)$$

sendo que, para He ($\Delta^* = 0,41815$), H₂ ($\Delta^* = 0,19904$), Ne ($\Delta^* = 0,02319$) e para outras substâncias $\Delta^* = 0$.

Compostos polares:

$$\vartheta = 0,466T_c^{0,166} \quad (4.1.8)$$

$$\sigma = 0,08594 \exp(7,462 \times 10^{-4} T_c) \quad (4.1.9)$$

Compostos contendo ligações de hidrogênio:

$$\vartheta = 0,0052M^{0,29}T_c^{0,72} \quad (4.1.10)$$

$$\sigma = \frac{2,464}{M} \exp(9,8 \times 10^{-6} MT_c) \quad (4.1.11)$$

Para as duas últimas categorias,

$$\beta = \frac{\sigma}{d} - \frac{ch}{b} \quad (4.1.12)$$

4.1.2. Modelagem Termodinâmica

Nesta sessão serão apresentados os modelos termodinâmicos assim como as regras de mistura aplicadas para o cálculo do equilíbrio líquido vapor a altas pressões utilizadas neste trabalho. A estimação de parâmetros foi realizada pelo método simplex de Lagarias et al. (1998).

4.1.2.1. Parâmetros ajustáveis de $\alpha(T)$

O modelo empírico selecionado para a função $\alpha(T)$ foi o de Almeida et al. (1991) (Eq. 4.2), visto que este apresenta utilização para misturas contendo CO₂ (Aznar et al., 2003). Os parâmetros μ , ξ e ϖ são ajustados a partir de dados experimentais de pressão de vapor *versus* temperatura. A função objetivo (FO) para a minimização do erro entre os valores experimentais e os valores calculados utilizada, pode ser observada na Eq. 4.3, onde N_p corresponde ao número de pontos experimentais.

$$\alpha = \exp\left(\mu \cdot (1 - T_r) \cdot |1 - T_r|^{\xi-1} + \varpi \cdot \left(\left(\frac{1}{T_r}\right) - 1\right)\right) \quad (4.2)$$

$$FO = \frac{100}{N_p} \sum \left(\frac{P_{calc} - P_{exp}}{P_{exp}}\right)^2 \quad (4.3)$$

4.1.2.2. Regras de mistura empíricas

As regras de mistura utilizadas neste estudo são apresentadas a seguir. Primeiramente será apresentada a regra de mistura de van der Waals (vdW1) (Solorzano-Zavala et al., 1996):

$$a = \sum_i \sum_j z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (4.4)$$

$$b = \sum_i z_i b_i \quad (4.5)$$

onde $k_{ij} = k_{ji}$ e se $i = j$, $k_{ij} = 0$

Uma segunda regra de mistura apresentada por van der Waals (vdW2) introduz um parâmetro ajustável ao termo b (Solorzano-Zavala et al., 1996):

$$a = \sum_i \sum_j z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (4.6)$$

$$b = \sum_i \sum_j z_i z_j \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - n_{ij}) \quad (4.7)$$

onde $k_{ij} = k_{ji}$, $n_{ij} = n_{ji}$ e se $i = j$, $k_{ij} = 0$ e $n_{ij} = 0$

A terceira regra de mistura utilizada neste trabalho é a de Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP), cuja formulação é a seguir apresentada (Solorzano-Zavala et al., 1996):

$$a = \sum_i \sum_j z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \sum_i z_i \left[\sum_j z_j (a_i a_j)^{\frac{1}{6}} (l_{ij})^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad (4.8)$$

$$b = \sum_i \sum_j z_i z_j \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - n_{ij}) \quad (4.9)$$

onde $k_{ij} = k_{ji}$, $n_{ij} = n_{ji}$, $l_{ij} = -l_{ji}$ e se $i = j$, $k_{ij} = 0$, $n_{ij} = 0$ e $l_{ij} = 0$

Sendo z a fração molar na fase analisada, líquida ou vapor, do componente i ou j .

A função objetivo utilizada para a estimação dos parâmetros é a mesma utilizada no ajuste dos parâmetros da função $\alpha(T)$, porém os dados experimentais utilizados no ajuste foram de equilíbrio líquido-vapor da mistura de interesse. O algoritmo de estimação está apresentado na Figura 4.1.

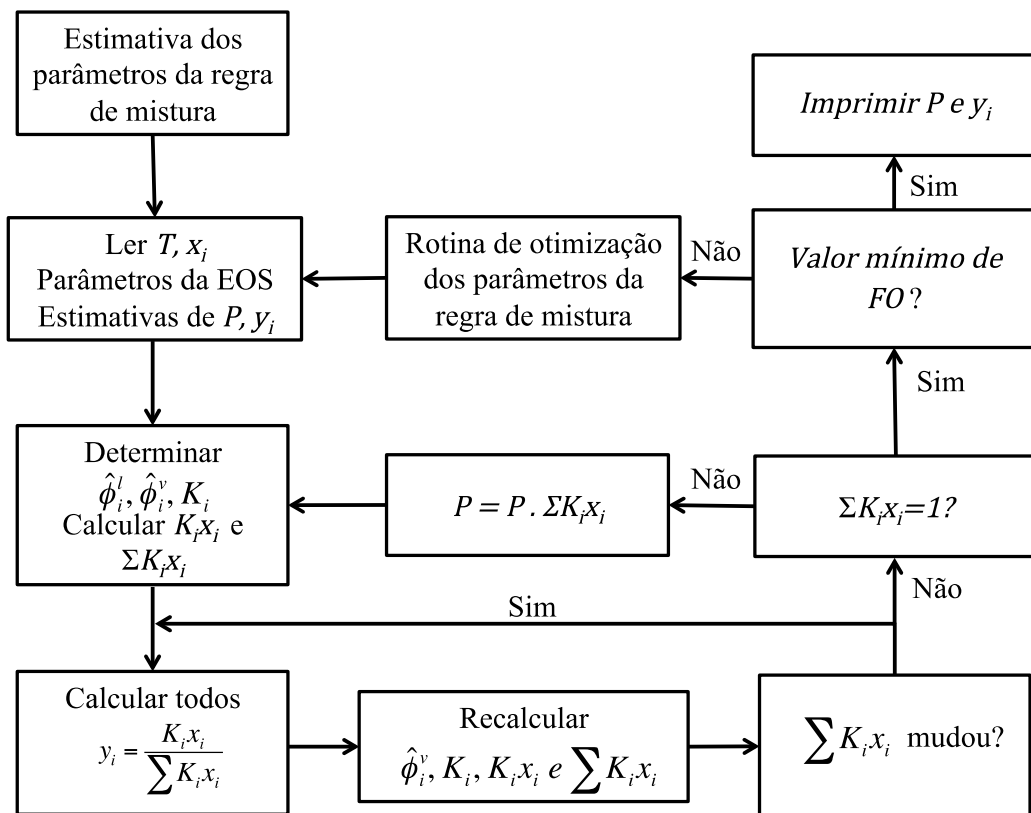


Figura 4.1. Algoritmo para estimação de parâmetros da regra de mistura.

4.1.2.3. Regra de mistura preditiva - LCVM

Esta regra de mistura é uma combinação entre a regra de mistura sugerida por Vidal (1978) e a regra de mistura sugerida por Michelsen (1990), ambas baseadas em um modelo preditivo para o cálculo de G^E . O equacionamento de ambas regras de mistura está apresentado abaixo:

$$\alpha_V = \frac{1}{A_V} \frac{G^E}{RT} + \sum x_i \zeta_i \quad (4.10)$$

$$\alpha_M = \frac{1}{A_M} \left[\frac{G^E}{RT} + \sum x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) \right] + \sum x_i \zeta_i \quad (4.11)$$

Sendo $A_M = -0.53$, $A_V = -0.623$ e $\zeta_i = a_i / b_i RT$.

O modelo LCVM (Eq. 4.12) foi utilizado com êxito por Boukouvalas et al. (1994), associando a regra de mistura com a equação de estado t-mPR (*translated and modified Peng-Robinson*), sendo o coeficiente de atividade calculado pelo método UNIFAC. A proposta sugerida da combinação (Eq. 4.13) entre Vidal e Michelsen tem caráter linear, resultando:

$$\zeta = \lambda \cdot \alpha_V + (1 - \lambda) \cdot \alpha_M \quad (4.12)$$

$$\zeta = \left(\frac{\lambda}{A_V} + \frac{1 - \lambda}{A_M} \right) \cdot \frac{G^E}{RT} + \frac{1 - \lambda}{A_M} \cdot \sum x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) + \sum x_i \zeta_i \quad (4.13)$$

O termo $\frac{G^E}{RT}$ é calculado a partir do modelo UNIFAC. Segundo Fredenslund et al. (1975), o modelo UNIFAC (Eq. 4.14) é composto de dois termos que se somam; um referente aos efeitos de diferença de tamanho e geometria das moléculas chamado de termo combinatorial e um referente às interações intermoleculares chamado de termo residual. O modelo é descrito como:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (4.14)$$

Termo combinatorial:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Omega_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Omega_i} + l_i - \frac{\Omega_i}{x_i} \sum_j x_j v_j \quad (4.15)$$

$$v_i = \frac{z}{2} (r_i - p_i) - (r_i - 1); \quad z = 10 \quad (4.15.1)$$

$$\Omega_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (4.15.2)$$

$$\theta_i = \frac{x_i p_i}{\sum_j x_j p_j} \quad (4.15.3)$$

Os parâmetros r_i e p_i são, respectivamente, o volume molecular de van der Waals e a área superficial das moléculas e são calculados como a soma da contribuição de cada grupo,

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (4.15.4)$$

$$p_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (4.15.5)$$

onde $v_k^{(i)}$ é o número de grupos do tipo k na molécula i . $R_k = V_k/15.17$ e $Q_k = A_k/(2.5 \times 10^9)$, onde V_k e A_k são dados por Bondi (1968). Para CO_2 , $R_k = 1,2960$ e $Q_k = 1,6210$ (Voutsas et al., 1996).

Parte residual:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (4.16)$$

Onde Γ_k é o coeficiente de atividade residual do grupo e $\ln \Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução de referência contendo apenas moléculas do tipo i e

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (4.16.1)$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (4.16.2)$$

onde X_m é a fração do grupo m na mistura e cuja determinação é realizada mediante o uso da Eq. 4.16.3.

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(i)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(i)} x_j} \quad (4.16.3)$$

O parâmetro Ψ_{nm} representa a interação entre os grupos m e n , onde $a_{nm} \neq a_{mn}$. Para o modelo LCVM, Ψ_{nm} é descrito a seguir (Larsen et al., 1987):

$$\Psi_{nm} = \exp \left[- \frac{a_{nm} - b_{nm}(T - 298.15)}{RT} \right] \quad (4.17)$$

Para $\ln \Gamma_k^{(i)}$ o mesmo equacionamento de $\ln \Gamma_k$ é considerado, exceto Θ_k , que agora é a fração do grupo k no fluido puro i .

Os parâmetros de interação (a_{nm} e b_{nm}) para o modelo LCVM apresentados por Yakoumis et al. (1996) e Voutsas et al. (1996) constam na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Parâmetros de interação do modelo UNIFAC para a regra de mistura LCVM.

n	m	a_{nm} [K]	b_{nm}	a_{mn} [K]	b_{mn}
CO ₂	CH ₂	110,60	0,5003	116,70	-0,9106
CO ₂	C=C	55,74	-0,2785	48,57	-0,0340
CO ₂	CH=CH	55,70	-0,2790	48,60	-0,0340
CO ₂	ACH	-26,80	-1,2348	187,00	1,0982
CO ₂	ACCH ₂	175,70	-2,9577	87,40	0,3087
CO ₂	CH ₂ O	-45,70	0,4340	-55,80	0,4900
CO ₂	CH ₃ OH	283,80	0,0315	33,84	0,0242
CO ₂	OH	87,10	3,9273	471,83	2,5883
CO ₂	ACOH	572,23	4,2682	128,02	-0,8018
CO ₂	H ₂ O	601,10	-2,9100	271,80	2,7500
CO ₂	CH ₂ CO	100,70	-0,1760	-79,50	-0,1441
CO ₂	COOH	218,57	-0,7217	358,13	-0,3666
CO ₂	COO	168,60	-2,6760	-31,70	6,9770
CO ₂	CCOO	-126,90	-1,8187	102,75	-0,4999
CO ₂	N ₂	214,96	0,0000	29,41	0,0000
CO ₂	CH ₄	154,35	0,0000	108,47	0,0000
CO ₂	C ₂ H ₆	144,29	0,0000	122,91	0,0000
CO ₂	C ₂ H ₄	52,08	0,0000	75,14	0,0000

Fonte: Yakoumis et al. (1996) e Voutsas et al. (1996).

4.2. Extração Supercrítica

Os experimentos de extração do óleo essencial de cravo da Índia foram realizados na unidade piloto de extração supercrítica (Figura 4.2), localizada no Laboratório de Operações Unitárias da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

O equipamento de extração supercrítica consiste em dois cilindros de armazenagem de CO₂, um condensador, duas bombas de alta pressão, uma bomba de co-solvente, dois pré-aquecedores, três vasos de extração de 1.000 mL, 500 mL e 100 mL, dois sistemas de coleta de extratos, um sistema de medição de vazão mássica, dois *softwares* de monitoramento e um sistema de controle automatizado. Nas extrações realizadas, o vaso utilizado foi o de 500 mL.



Figura 4.2. Unidade Piloto de Extração Supercrítica.

Conforme o fluxograma apresentado na Figura 4.3, o dióxido de carbono armazenado no tanque (C1), no estado líquido, percorre a tubulação passando através do condensador (HE1) evitando que o diferencial de temperatura entre o ambiente e o interior da tubulação vaporize o dióxido de carbono. O fluido é então pressurizado por uma bomba de alta pressão Maximator[®] G35 (P1) e aquecido em um pré-aquecedor (HE2). Nesta etapa o fluido passa de líquido pressurizado para fluido supercrítico. O fluido supercrítico ingressa, então, no vaso de extração (EV1) que contém a matéria-prima onde se encontram os extratos desejados. O solvente (CO₂ supercrítico) solubiliza o soluto (extrato) e a mistura (solvente+solute) deixa o vaso expandindo-se através da válvula micrométrica Hoke[®]-Micromite[®] 1600 (MV1). Ao se expandir, o CO₂ passa automaticamente para o estado gasoso e o óleo essencial para o estado líquido, dispensando uma possível etapa de separação se utilizado outro método de extração. O extrato é coletado no vaso de separação (VS1 e VS2) e os fluxos de solvente no estado gasoso seguem em direção ao sensor de medição de vazão mássica Siemens[®] Sitrans F C Massflo[®] Mass 6000.

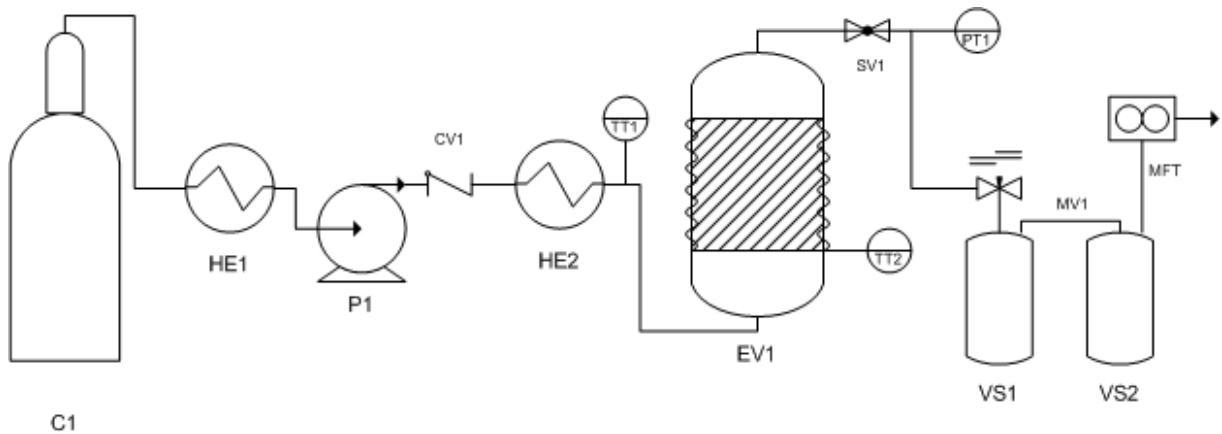


Figura 4.3. Fluxograma da Unidade Piloto de Extração Supercrítica.

A matéria prima (cravo da Índia) utilizada foi adquirida de fornecedores comerciais. Os pedúnculos foram moídos até as partículas apresentarem um diâmetro médio de 0,37 mm. Para os experimentos utilizaram-se 150 g de cravo. Para a obtenção de compostos voláteis a partir da extração supercrítica, foi necessária uma varredura de pressões de operação (80 bar/40 °C, 90 bar/40 °C, 100 bar/40 °C), visto que esta variável apresenta grande influência sobre o tipo de extrato (leve ou pesado) (Cassel et al., 2008). Após a varredura observou-se que, a partir de 100 bar, surgiram picos cromatográficos de substâncias mais pesadas, então foram definidas as condições. Os pares de condições operacionais utilizadas foram 90 bar/40 °C, 90 bar/50 °C, 100 bar/40 °C e 100 bar/50 °C. As vazões de CO₂ utilizadas foram de 650 g/h e, para a condição de 100 bar/40 °C, a extração foi realizada também com vazão de 1200 g/h .

4.3. Análise Cromatográfica

A análise da composição química do óleo essencial de cravo da Índia foi realizada através de cromatografia gasosa, acoplada a um detector de massas (equipamento Hewlett Packard – Agilent sistema GC/MS, GC modelo 7890A e detector de massas modelo 5975C). A coluna utilizada foi HP-5MS (Hewlett Packard - Agilent, 5% fenil metil silox, 30m x 250µm de diâmetro interno com espessura de filme de 0,25µm). A programação de temperatura do forno é dividida em quatro etapas. Na primeira etapa, cuja duração é de 8 min, o forno é submetido a temperatura de 60°C e é aquecido, a uma taxa de 3°C/min, até 180°C. Posteriormente a temperatura de 180°C é mantida por 1 min. Na terceira etapa, a

temperatura do forno aumenta a 20°C/min até 250°C e, por fim, essa temperatura é mantida por 10min. O gás de arraste utilizado foi Hélio com fluxo de 0,8mL/min, temperatura do injetor 250°C, volume de injeção 0,2µL, no modo split, razão de split 1:55. A faixa de massa analisada foi de 40 a 450 u.m.

Os compostos foram identificados através da comparação de seus espectros de massa e índices de retenção com a biblioteca, direcionada para a identificação de compostos oriundos de óleos essenciais, de Adams (2007).

4.4. Modelagem Matemática do Processo

O modelo de transferência de massa utilizado na modelagem matemática do processo foi proposto por Sovová (1994). Este modelo descreve o processo considerando um vaso extrator cilíndrico onde o solvente flui em direção axial com determinada velocidade superficial (U) através de um leito que contém os grãos a serem extraídos. O leito é considerado homogêneo em relação ao tamanho das partículas e na distribuição de soluto. O soluto se encontra de duas formas nas partículas; dentro das células do material vegetal e, após este material ser moído, algumas destas células se rompem deixando o soluto na forma livre na superfície do material. Considera-se também que o total de soluto na forma livre (P_m) somado ao total de soluto presente nas células (K) resulta na massa total de soluto presente inicialmente na fase sólida (O).

$$O = P_m + K \quad (4.17)$$

O balanço material do sistema é descrito pelas Eq. 4.18 e Eq. 4.19:

$$-\rho_s(1 - \varepsilon) \frac{\partial x}{\partial t} = J(x, y) \quad (4.18)$$

$$-\rho\varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} + \rho U \frac{\partial y}{\partial h} = J(x, y) \quad (4.19)$$

Para possibilitar a solução de uma forma analítica, a autora desconsidera o termo de acúmulo na equação diferencial associada ao balanço na fase fluida resultando:

$$\rho U \frac{\partial y}{\partial h} = J(x, y) \quad (4.20)$$

Considera-se que todo o soluto que está de fácil acesso é extraído antes e, quando a concentração na fase sólida se aproxima de x_k (concentração inicial de óleo no interior das partículas) a transferência de massa passa a ser controlada pela difusão na fase sólida. A taxa de massa é descrita pelas Eq. 4.21 e Eq. 4.22 para as fases fluida e sólida, respectivamente.

$$J(x > x_k, y) = k_f a_0 \rho (y_r - y) \quad (4.21)$$

$$J(x \leq x_k, y) = k_s a_0 \rho_s \left(1 - \frac{y}{y_r}\right) \quad (4.22)$$

A partir das considerações apresentadas anteriormente, Sovová (1994) resolve analiticamente o conjunto de equações diferenciais e apresenta sua solução em termos da massa de extrato relativa a massa de sólido sem contabilizar a massa de soluto (N). A solução está descrita a seguir:

$$e = \begin{cases} q y_r [1 - \exp(-Z_m)] & q < q_m \\ y_r [q - q_m \exp(z_w - Z_m)] & q_m \leq q < q_n \\ x_0 - \frac{y_r}{W} \ln\{1 + [\exp(W x_0 / y_r) - 1] \exp[W(q_m - q)] x_k / x_0\} & q \geq q_n \end{cases} \quad (4.23)$$

onde y_r é a solubilidade,

$$q = \frac{Q_{CO_2} \cdot t}{N} \quad (4.24)$$

sendo Q_{CO_2} a vazão de CO_2 ,

$$q_m = \frac{(x_0 - x_k)}{y_r Z_m} \quad (4.25)$$

$$q_n = q_m + \frac{1}{W} \ln \frac{x_k + (x_0 - x_k) \exp(W x_0 / y_r)}{x_0} \quad (4.26)$$

$$\frac{z_w}{Z_m} = \frac{y_r}{W x_0} \ln \frac{x_0 \exp[W(q - q_m)] - x_k}{x_0 - x_k} \quad (4.27)$$

Os parâmetros estimados estão relacionados diretamente com os coeficientes de transferência de massa da fase fluida e sólida. O equacionamento dos mesmos estão descritos a seguir:

$$Z_m = \frac{k_f a_0 \rho}{[\dot{q}(1 - \varepsilon) \rho_s]} \quad (4.28)$$

$$W = \frac{k_s a_0}{[\dot{q}(1 - \varepsilon)]} \quad (4.29)$$

onde, a_0 é a área específica, k_f e k_s os coeficientes de transferência de massa da fase sólida e fluida, ε a porosidade, ρ_s a densidade do sólido, ρ a densidade do CO_2 e \dot{q} a vazão mássica de solvente relativa a N .

A solução é apresentada para os três períodos considerados na descrição do fenômeno de transferência de massa. A Figura 4.4 apresenta as fases de extração junto ao seu respectivo comportamento na curva de extração. No primeiro período (I)

($q < q_m$), a extração em qualquer região do leito é vinculada ao soluto de fácil acesso. No segundo período (II), ($q_m \leq q < q_n$), dependendo da região do leito considerada pode se estar extraíndo tanto soluto de difícil acesso como o de fácil acesso. No último período (III), ($q \geq q_n$) para qualquer região do leito, apenas o soluto de difícil acesso está sendo extraído.

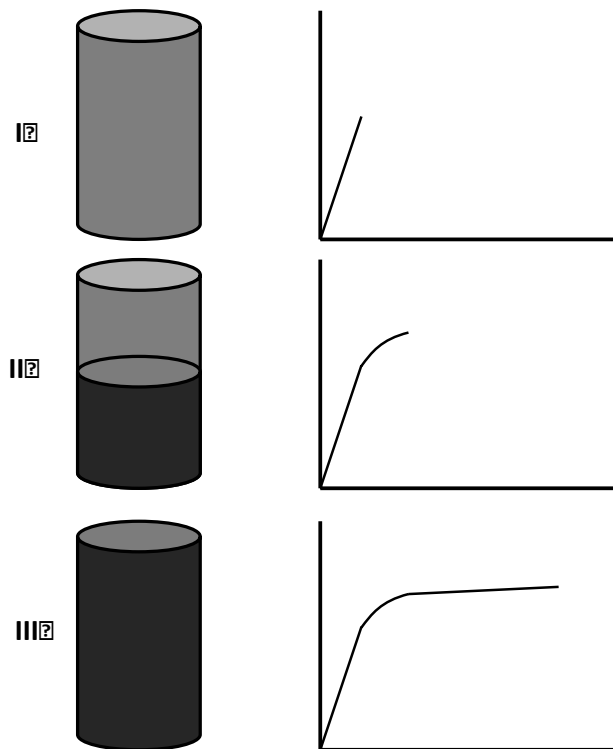


Figura 4.4. Fases do modelo de Sovová(1994).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados gerados para a validação do programa desenvolvido para a estimação dos parâmetros da modelagem do equilíbrio líquido vapor, assim como a modelagem do ELV da mistura óleo essencial de cravo da Índia + CO₂. Posteriormente serão exibidos os resultados obtidos a partir da extração supercrítica assim como a análise dos extratos. Para finalizar será discutida a modelagem matemática do processo.

5.1. Propriedades dos Compostos Puros

A Tabela 5.1 apresenta os valores das propriedades dos compostos puros calculadas pelo Método de Joback (Eq. 3.4.1 e Eq. 3.4.2), assim como os valores encontrados na literatura para os mesmos compostos. Alguns destes compostos foram utilizados somente com fins de validação do modelo, etapa que será descrita a seguir. Sabe-se que o produto visado neste trabalho, óleo essencial de cravo, é uma mistura de diversos compostos. A partir disso, a mistura foi modelada de duas maneiras diferentes: a) O óleo foi tratado como um único composto, onde as suas propriedades críticas são aproximadas por Souza et al. (2004) que utiliza o método proposto por Constantinou e Gani; b) O óleo é considerado uma mistura dos seus compostos majoritários, eugenol e β -cariofileno.

Tabela 5.1. Propriedades dos compostos puros.

	Pc (kPa)	Ref	Tc(K)	Ref	w	Ref	Tb(K)	Ref
CO ₂	7380	a	304,1	a	0,239	a	194,7	a
Etanol	6140	a	513,9	a	0,644	a	351,4	a
n-Hexano	3010	a	507,5	a	0,299	a	341,9	a
β -cariofileno	1993	c	744,24	c	0,4571	c	536,15	d
Eugenol	3510	c	735,59	c	0,6994	c	527,15	d
Óleo de cravo	3097	b	758,33	b	0,6286	b	524,15	d

a) Reid (1987), b) Souza et al. (2004), c) Joback (1984) e d) Lee e Kesler (1975), d) Sigma-Aldrich

5.2. Validação da Modelagem Termodinâmica do ELV

Para efetuar a validação do algoritmo gerado para a estimação dos parâmetros das regras de mistura, Fig. 4.2, assim como o cálculo das propriedades termodinâmicas P e y_i , dados experimentais disponíveis apresentados na literatura foram utilizados, visando comparar os dados experimentais com os calculados no presente trabalho. Para fins de comparação entre as pressões calculadas e experimentais, foi utilizada a diferença média relativa entre as mesmas (Eq. 5.1) (Costa et al. 2004).

$$\% \Delta P = \frac{100}{N_p} \sum_i \frac{|P_{calc_i} - P_{exp_i}|}{P_{exp_i}} \quad (5.1)$$

O ELV da mistura $\text{CO}_2(1)/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(2)$ (Day et al., 1996) foi modelado para as seguintes temperaturas: 291, 298, 303, 308 e 313 K, onde um conjunto de parâmetros foi ajustado para cada uma das temperaturas. A regra de mistura vdW1, apresentou o maior $\% \Delta P$ com um valor de 11,86%. A maior diferença média relativa entre as pressões para a regra MKP conduziu a um $\% \Delta P$ igual a 5,01%. Para a regra de mistura de dois parâmetros ajustáveis, o maior $\% \Delta P$ obtido foi o mesmo que para a regra de mistura MKP. Os parâmetros binários gerados podem ser observados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Parâmetros binários estimados para a mistura $\text{CO}_2(1)/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(2)$.

T(K)	vdW1		vdW2			MKP			
	k_{12}	$\% \Delta P$	k_{12}	n_{12}	$\% \Delta P$	k_{12}	l_{12}	n_{12}	$\% \Delta P$
291	0,0138	11,86	0,0861	0,0787	4,92	0,0883	-0,1451	0,0787	4,92
298	0,0289	11,48	0,0989	0,0691	5,01	0,0989	-0,1599	0,0691	5,01
303	0,0514	8,28	0,0906	0,0401	4,79	0,0906	-0,2264	0,0401	4,79
308	0,0787	3,17	0,0917	0,0148	2,12	0,0917	-0,1993	0,0147	2,12
313	0,0861	4,74	0,0686	-0,0200	3,06	0,0685	-0,0211	-0,0200	3,06

O comportamento do ELV a 313 K, gerado a partir do emprego das diferentes regras de mistura, pode ser observado na Figura 5.1.

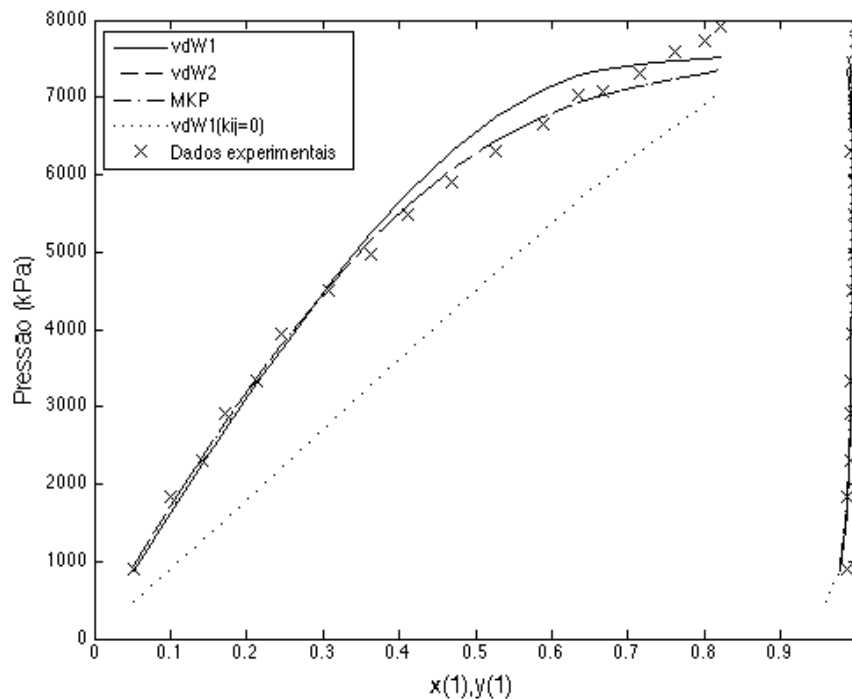


Figura 5.1. Gráfico de pressão *versus* fração molar de CO₂ do ELV P-x-y para o sistema binário (CO₂(1)/CH₃CH₂OH(2)) a T = 313 K. Dados de Day et al. (1996).

Para o sistema CO₂(1)/C₆H₁₄(2) (Li et al., 1981) realizou-se a modelagem para a temperatura 313 K. É possível notar que a diferença relativa entre a pressão experimental e a pressão calculada apresenta um valor inferior ao gerado na mistura anterior, isto pode ser atribuído ao fato de o n-hexano não ser uma molécula polar, o que deixa a mistura menos suscetível aos efeitos de interação. A Tabela 5.3 apresenta os valores dos parâmetros e os desvios médios relativos de pressão.

Tabela 5.3. Parâmetros binários estimados para a mistura CO₂(1)/C₆H₁₄(2).

T(K)	vdW1		vdW2			MKP			
	k_{12}	% ΔP	k_{12}	n_{12}	% ΔP	k_{12}	l_{12}	n_{12}	% ΔP
313	0,1246	3,56	0,1110	-0,0146	2,42	0,1110	-0,0776	-0,0146	2,42

A Figura 5.2 apresenta os dados experimentais e calculadas pelas diferentes regras de mistura do ELV do sistema CO₂(1)/C₆H₁₄(2).

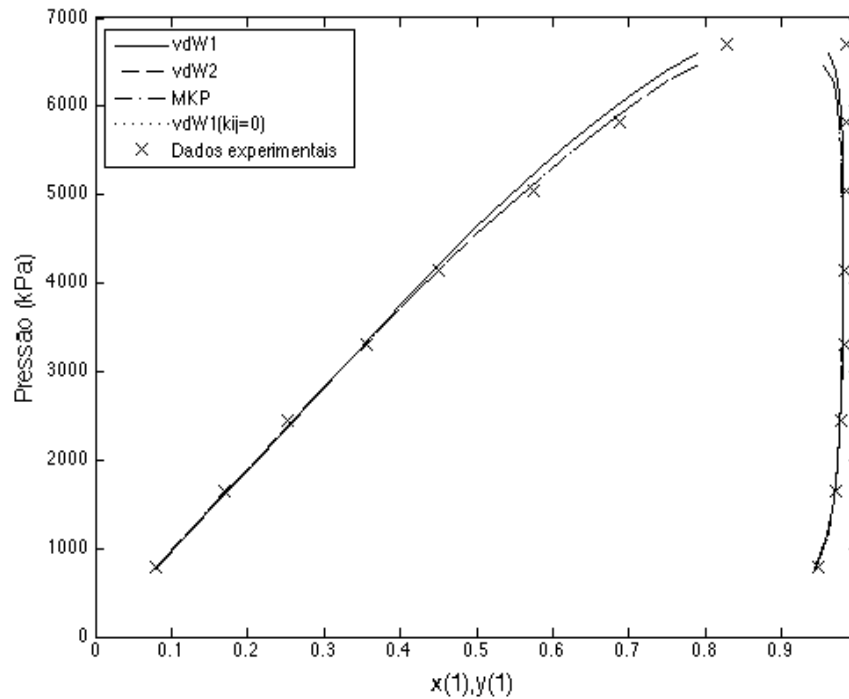


Figura 5.2. Gráfico de pressão *versus* fração molar de CO₂ do ELV P-x-y para o sistema binário (CO₂(1)/C₆H₁₄(2)) a T = 313 K. Dados de Li et al. (1981).

A Figura 5.3 apresenta o comportamento do ELV ao modelar o sistema C₆H₁₄(1)/CH₃CH₂OH(2) (Smith e Robinson, 1970) a 298 K. Ao observar a figura é possível verificar que os dados experimentais de pressão de vapor apresentam altos desvios positivos da Lei de Raoult (simbolizados pela linha vermelha). Este fato pode ser atribuído a estimativa inicial dos parâmetros binários, onde os valores podem diferir mais que o usual de zero, ou até mesmo, das regras de mistura aqui utilizadas. Os parâmetros binários estimados para o sistema estão mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Parâmetros binários estimados para a mistura C₆H₁₄(1)/CH₃CH₂OH(2).

T(K)	vdW1		vdW2			MKP			
	k_{12}	% ΔP	k_{12}	n_{12}	% ΔP	k_{12}	l_{12}	n_{12}	% ΔP
291	0,0011	21,59	0,0001	0,001	22,27	0,0001	0,0001	0,0001	21,80
298	0,0001	23,40	0,0001	0,001	24,42	0,0011	0,0010	-0,0010	23,99

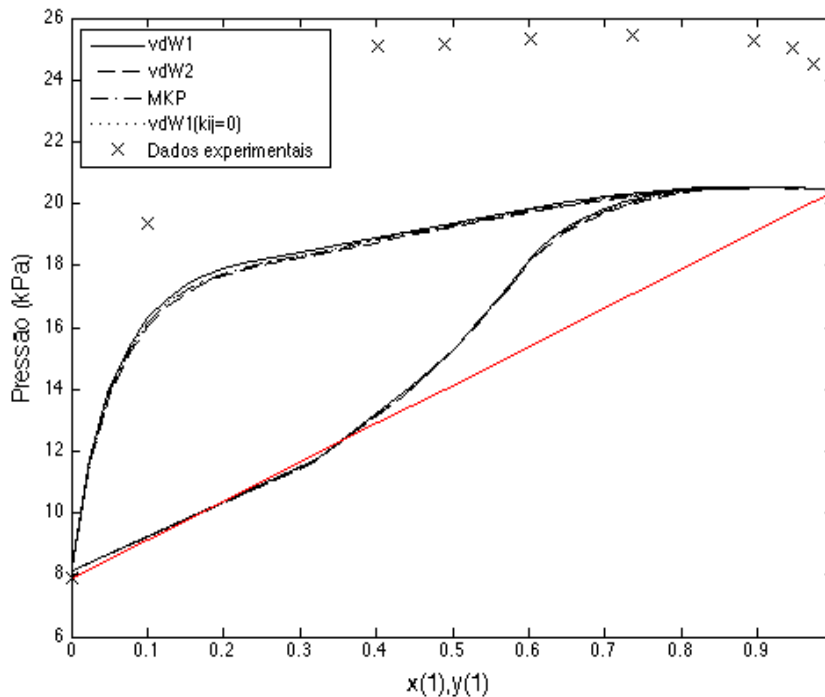


Figura 5.3. Gráfico de pressão *versus* fração molar de CO₂ do ELV P-x-y para o sistema binário (C₆H₁₄(1)/CH₃CH₂OH(2)) a T = 298 K. Dados de Smith e Robinson (1970).

Considerando os parâmetros binários de interação, é possível calcular o comportamento do ELV para misturas contendo mais de dois componentes. A partir disto, o cálculo do equilíbrio foi realizado para a mistura ternária CO₂(1)/CH₃CH₂OH(2)/C₆H₁₄(3) (Mendo-Sánchez et al., 2012) na temperatura de 313 K. A Tabela 5.5 apresenta os valores dos parâmetros de interação binária utilizados para a simulação do ELV, assim como os desvios gerados em relação à pressão.

Tabela 5.5. Parâmetros binários utilizados para a mistura CO₂(1)/CH₃CH₂OH(2)/C₆H₁₄(3).

	vdW1		vdW2			MKP			
(i)/(j)	k_{ij}	% ΔP	k_{ij}	n_{ij}	% ΔP	k_{ij}	l_{ij}	n_{ij}	% ΔP
(1)/(2)	0,0861		0,0686	-0,0200		0,0685	-0,0211	-0,0200	
(1)/(3)	0,1246	2,95	0,1110	-0,0146	3,04	0,1110	-0,0776	-0,0146	3,59
(2)/(3)	0,0011		0,0001	0,0010		0,0001	0,0001	0,0001	

Na Figura 5.4 é apresentado o gráfico de ELV para o sistema ternário. É possível notar que o programa desenvolvido está calculando corretamente os dados para o sistema sugerido, isto é, apresentando pequenos desvios em relação aos dados experimentais para a mistura ternária estudada.

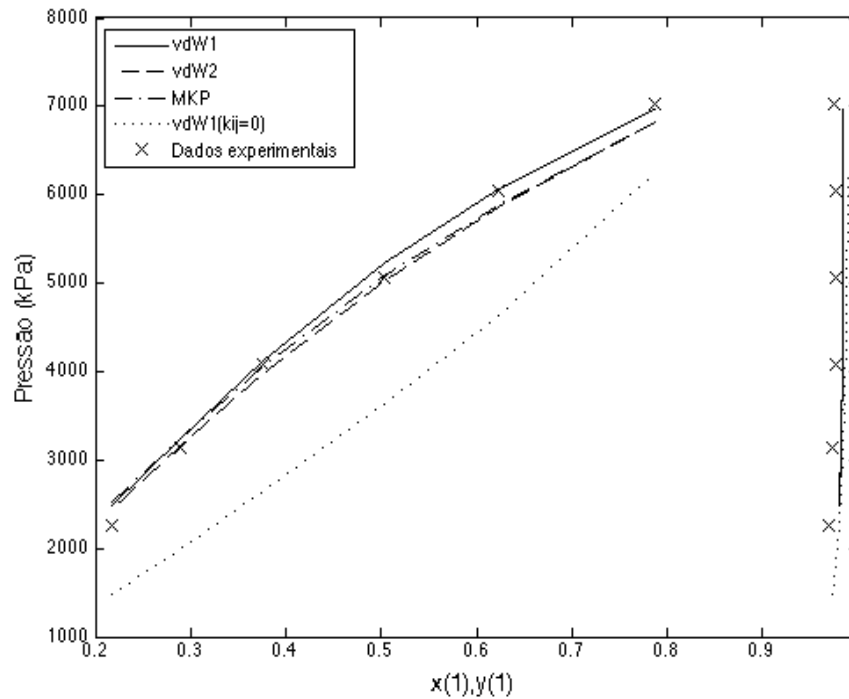


Figura 5.4. Gráfico de pressão *versus* fração molar de CO₂ do ELV P-x-y para o sistema ternário (CO₂(1)/CH₃CH₂OH(2)/C₆H₁₄(3)) a T = 313 K. Dados de Mendo-Sánchez et al. (2012).

Considerando a regra de mistura preditiva LCVM, o parâmetro λ foi estimado para diferentes condições de temperatura da mistura CO₂(1)/CH₃CH₂OH(2) (Day et al., 1996). Para fins de validação do modelo, o resultado obtido a 298 K foi comparado com o parâmetro proposto por Costa et al. (2004). A Figura 5.5 apresenta o comportamento do ELV da mistura CO₂(1)/CH₃CH₂OH(2), onde o λ gerado apresentou um valor de 1,3642, enquanto que o valor proposto por Costa et al. (2004) foi de 1,2029.

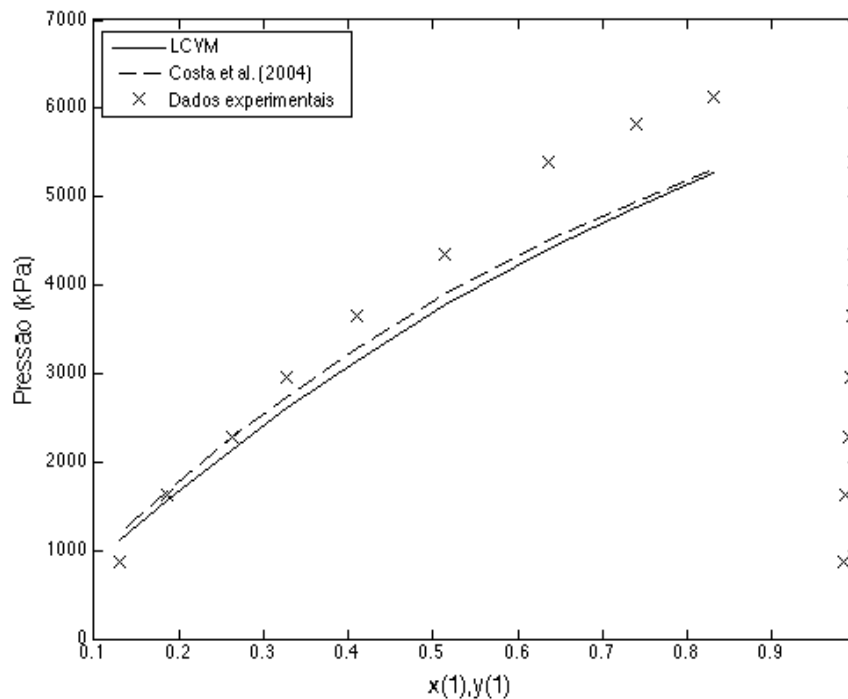


Figura 5.5. Gráfico de pressão *versus* fração molar de CO₂ do ELV P-x-y para o sistema binário (CO₂(1)/CH₃CH₂OH(2)) a T = 298 K. Dados de Day et al. (1996).

5.3. Modelagem do ELV do Óleo de Cravo

Como citado anteriormente, a modelagem do ELV do óleo essencial de cravo foi analisada a partir de dois critérios: um sistema binário CO₂(1)/óleo de cravo(2) e um sistema ternário CO₂(1)/eugenol(2)/ β -cariofileno(3) (Souza et al., 2004) de acordo com a composição definida por Souza et al. (2004), onde o óleo apresenta em fração mássica 86,19% de eugenol e 13,81% de β -cariofileno. Ao realizar a modelagem se observa que ao se aproximar do ponto crítico o sistema se torna instável, quando utilizado nos cálculos as regras de mistura vdW1 e vdW2, tanto para mistura binária quanto para mistura ternária.

O gráfico gerado para o sistema binário pode ser visualizado na Figura 5.6, onde a regra de mistura que melhor ajustou os dados experimentais foi a MKP com um $\% \Delta P = 3,42\%$.

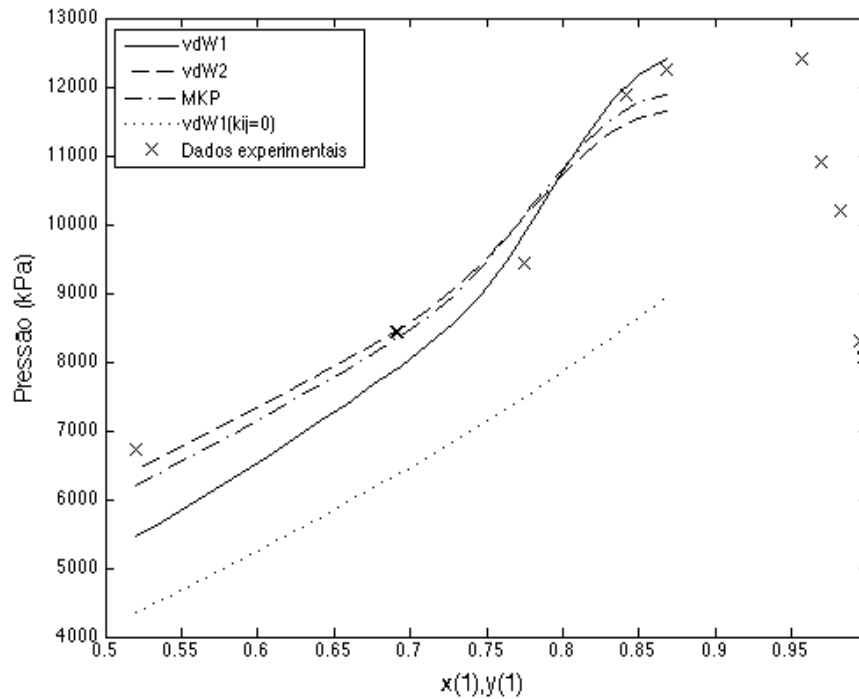


Figura 5.6. Gráfico de pressão versus fração molar de CO_2 do ELV P-x-y para o sistema binário ($\text{CO}_2(1)$ /óleo de cravo(2)) a $T = 313 \text{ K}$. Dados de Souza et al. (2004).

Os parâmetros binários e os $\% \Delta P$ estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Parâmetros binários estimados para a mistura $\text{CO}_2(1)$ /óleo de cravo(2).

T(K)	vdW1		vdW2			MKP			
	k_{12}	$\% \Delta P$	k_{12}	n_{12}	$\% \Delta P$	k_{12}	l_{12}	n_{12}	$\% \Delta P$
313	0,0370	7,53	0,0347	-0,0314	3,07	0,0357	-0,0148	-0,0240	3,29
318	0,0357	7,59	0,0329	-0,0314	1,62	0,0342	-0,0142	-0,0231	2,63
328	0,0318	6,69	0,0284	-0,0300	1,25	0,0284	-0,0211	-0,0300	1,25

Como são necessários os parâmetros de interação binária para estimar o comportamento do ELV do sistema ternário, foi inicialmente realizada a estimação de parâmetros dos sistemas $\text{CO}_2(1)$ /eugenol(2) e $\text{CO}_2(1)$ / β -cariofileno(2). Em consequência da inexistência na literatura de dados experimentais de ELV para a mistura eugenol(1)/ β -cariofileno(2), os parâmetros binários desta mistura foram ajustados da mesma maneira que um sistema binário, porém com parâmetros binários, dos sistemas entre $\text{CO}_2(1)$ /eugenol(2) e $\text{CO}_2(1)$ / β -cariofileno(2), mantidos constantes.

O ELV gerado para o sistema CO₂(1)/eugenol(2) (Cheng et al., 2000) pode ser visualizado na Figura 5.7. Observa-se que as regras vdW2 e MKP são as que melhores ajustam o ELV.

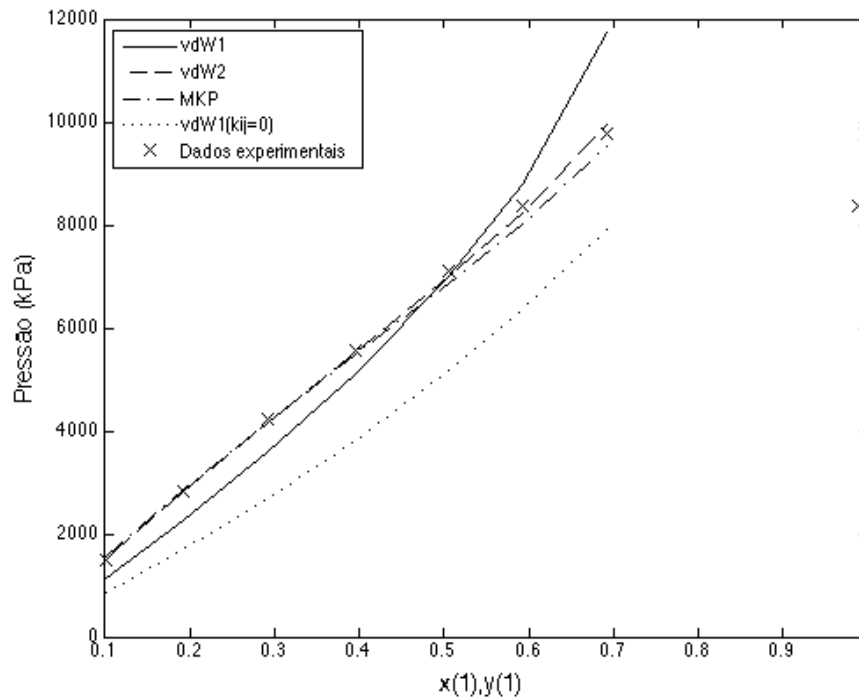


Figura 5.7. Gráfico de pressão versus fração molar de CO₂ para ilustrar os ELV P-x-y para o sistema binário (CO₂(1)/eugenol(2)) a T = 318 K. Dados de Cheng et al. (2000).

Os parâmetros calculados para este sistema na temperatura de 318 K são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Parâmetros binários estimados para a mistura CO₂(1)/eugenol(2).

T(K)	vdW1		vdW2			MKP			
	k_{12}	% ΔP	k_{12}	n_{12}	% ΔP	k_{12}	l_{12}	n_{12}	% ΔP
308	0,0386	12,27	0,0212	-0,0245	2,55	0,0215	-0,0059	-0,0242	2,51
318	0,0441	13,24	0,0226	-0,0266	1,46	0,0171	0,0093	-0,0304	2,63
328	0,0368	11,50	0,0188	-0,0280	0,83	0,0168	0,0091	-0,0298	1,07

Ao analisar os resultados da Figura 5.8 para a mistura CO₂(1)/ β -cariofileno(2) (Maschietti, 2011) é possível observar que as regras de mistura ajustam adequadamente a variável pressão, entretanto apresentam certo erro no ajuste da composição da fase vapor.

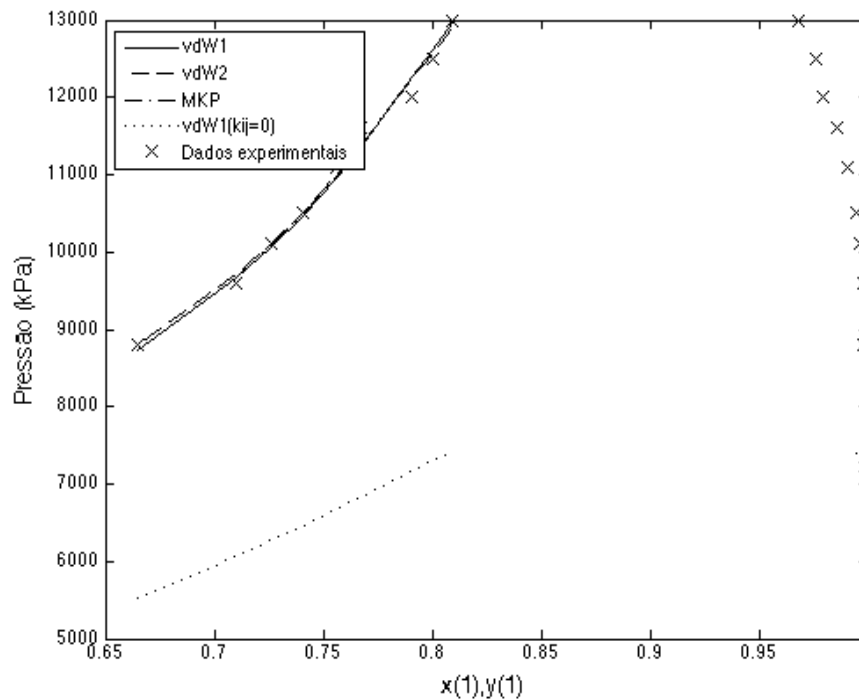


Figura 5.8. Gráfico de pressão versus fração molar de CO₂ do ELV P-x-y para o sistema binário (CO₂(1)/β-cariofileno(2)) a T = 323 K. Dados de Maschietti (2011).

Os parâmetros gerados estão apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Parâmetros binários estimados para a mistura CO₂(1)/β-cariofileno(2).

vdW1		vdW2			MKP				
T(K)	k_{12}	% ΔP	k_{12}	n_{12}	% ΔP	k_{12}	l_{12}	n_{12}	% ΔP
323	0,0973	1,01	0,0961	-0,0049	0,86	0,0969	-0,0011	-0,0011	0,95

Ao considerar a mistura ternária CO₂(1)/eugenol(2)/β-cariofileno(3) no cálculo da solubilidade, observa-se que o sistema apresentou comportamento semelhante ao obtido para o sistema binário CO₂(1)/óleo de cravo(2). O erro máximo relativo na pressão foi reduzido de 3,19% para 2,18% ao utilizar a regra de mistura MKP no sistema ternário. Na Figura 5.9 está apresentado o gráfico do ELV para o sistema na temperatura de 313 K.

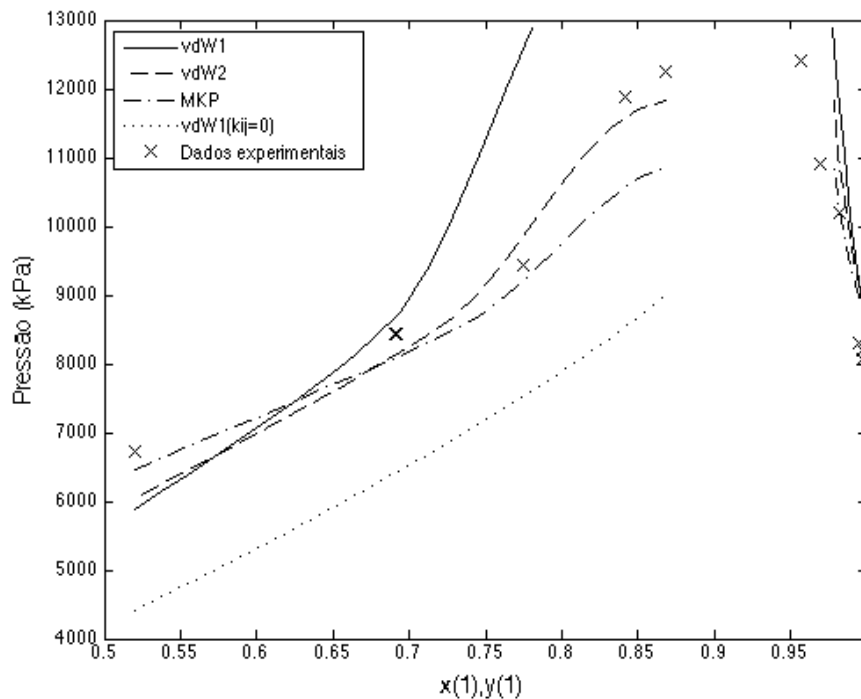


Figura 5.9. Gráfico de pressão versus fração molar de CO₂ do ELV P-x-y para o sistema ternário (CO₂(1)/eugenol(2)/β-cariofileno(3)) a T = 313 K. Dados de Souza et al. (2004).

Na Tabela 5.9 podem ser visualizados os valores dos parâmetros para o sistema ternário CO₂(1)/eugenol(2)/β-cariofileno(3). Estes são os parâmetros que serão utilizados para o cálculo da solubilidade na etapa de simulação do fenômeno de transferência de massa no processo de extração supercrítica.

Tabela 5.9. Parâmetros binários da mistura CO₂(1)/eugenol(2)/β-cariofileno(3).

(i)/(j)	vdW1		vdW2			MKP			
	k_{ij}	% ΔP	k_{ij}	n_{ij}	% ΔP	k_{ij}	l_{ij}	n_{ij}	% ΔP
(1)/(2)	0,0386		0,0226	-0,0266		0,0171	0,0093	-0,0303	
(1)/(3)	0,0973	11,53	0,0961	-0,0048	4,10	0,0969	-0,0011	-0,0011	2,18
(2)/(3)	0,0003		0,0036	0,0101		0,0265	-0,0477	0,0741	

5.4. Cálculo da Solubilidade

A partir dos parâmetros binários obtidos na etapa anterior é possível calcular a composição de óleo de cravo na fase fluida. Como durante a extração supercrítica a quantidade de CO₂ na fase líquida é quase nula, os sistemas a serem resolvidos

consideram, somente, a igualdade de fugacidades entre os compostos constituintes do óleo essencial conforme as Eq. 5.2 e Eq 5.3.

$$\begin{cases} \hat{\phi}_{eugenol}^V y_{eugenol} = \hat{\phi}_{eugenol}^L x_{eugenol} \\ \hat{\phi}_{\beta\text{-cariofileno}}^V y_{\beta\text{-cariofileno}} = \hat{\phi}_{\beta\text{-cariofileno}}^L x_{\beta\text{-cariofileno}} \\ y_{CO_2} + y_{eugenol} + y_{\beta\text{-cariofileno}} = 1 \end{cases} \quad (5.2)$$

$$\begin{cases} \hat{\phi}_{\text{óleo essencial}}^V y_{\text{óleo essencial}} = \hat{\phi}_{\text{óleo essencial}}^L x_{\text{óleo essencial}} \\ y_{CO_2} + y_{\text{óleo essencial}} = 1 \end{cases} \quad (5.3)$$

Para resolver os sistemas não lineares foi utilizado o método de Newton (Burden e Faires, 2003). Para a introdução das solubilidades calculadas no modelo de Sovová (1994), as mesmas foram representadas em função da massa de CO₂, ou seja:

$$y_r = \frac{(\sum_i y_i M_i) - y_{CO_2} M_{CO_2}}{y_{CO_2} M_{CO_2}} \quad (5.4)$$

Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 5.10 para cada sistema de cálculo, condição de operação e regra de mistura.

Os valores calculados são fundamentais para a modelagem matemática do processo, visto que, ao obtê-los, o número de parâmetros a serem estimados é reduzido aumentando assim a precisão dos mesmos, bem como fica reduzido o tempo computacional para a determinação do ajuste de parâmetros.

Tabela 5.10. Solubilidade calculada para as diferentes condições de extração.

Sistema CO ₂ /eugenol/ β -cariofileno			Sistema CO ₂ /óleo de cravo		
Regra de mistura	Condição de Extração	Solubilidade (g _{óleo} /g _{CO₂})	Regra de mistura	Condição de Extração	Solubilidade (g _{óleo} /g _{CO₂})
	40 bar/90 °C			40 bar/90 °C	
vdW1		0,952	vdW1		0,324
vdW2		0,408	vdW2		0,284
MKP		0,380	MKP		0,302
	50 bar/90 °C			50 bar/90 °C	
vdW1		0,458	vdW1		0,178
vdW2		0,402	vdW2		0,092
MKP		0,385	MKP		0,087
	40 bar/100 °C			40 bar/100 °C	
vdW1		0,609	vdW1		0,183
vdW2		0,348	vdW2		0,200
MKP		0,311	MKP		0,194
	50 bar/100 °C			50 bar/100 °C	
vdW1		0,562	vdW1		0,250
vdW2		0,428	vdW2		0,269
MKP		0,321	MKP		0,286

5.5. Extração Supercrítica

Os resultados obtidos a partir da extração supercrítica podem ser analisados na Tabela 5.11. Ao analisar os resultados, fica claro que, entre as condições testadas, as condições ótimas de operação são as definidas na extração número 5. Nestas condições, como apresentado anteriormente, o óleo essencial extraído (Figura 5.10) apresenta o maior teor de eugenol. Combinando a alta vazão de CO₂ com esta condição, se obtém o melhor resultado em termos de rendimento, tanto de óleo essencial quanto de eugenol.



Figura 5.10. Óleo essencial de cravo da Índia.

Tabela 5.11. Dados experimentais de rendimento(r) versus tempo da extração supercrítica.

Extração 1 ^a		Extração 2 ^a		Extração 3 ^a		Extração 4 ^a		Extração 5 ^b	
90bar		90bar		100bar		100bar		100bar	
40°C		50°C		40°C		50°C		40°C	
t(min)	r(%)	t(min)	r(%)	t(min)	r(%)	t(min)	r(%)	t(min)	r(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000
10	1,029	8	1,677	10	1,193	10	1,009	10	3,639
20	3,053	16	4,159	20	3,481	20	2,292	20	7,296
30	5,053	24	6,082	30	5,575	30	3,615	30	9,987
40	6,891	32	6,691	40	7,085	40	4,915	40	11,952
50	8,543	40	7,195	50	8,311	50	6,060	50	12,891
60	9,729	48	7,663	60	9,307	60	7,047	60	14,037
70	10,585	56	7,947	70	9,961	70	7,972	70	14,803
80	10,913	64	8,253	80	10,424	80	8,910	80	15,356
90	11,433	72	8,553	90	10,842	90	9,620	90	15,508
100	11,888	80	8,874	100	11,131	100	10,297	100	15,724
110	12,272	88	9,189	110	11,447	110	10,885	110	16,107
120	12,475	96	9,481	120	11,745	120	11,403	120	16,222
130	12,885	104	9,697	130	11,879	130	11,884	130	16,451
140	13,089	112	9,969	140	12,139	140	12,247	140	16,515
150	13,276	120	10,204	150	12,207	150	12,609	150	16,713
160	13,421	128	10,372	160	12,321	160	12,837	160	16,997
170	13,599	136	10,615	170	12,560	170	13,071	170	17,025
180	13,708	144	10,795	180	12,621	180	13,285	180	17,025
190	13,807	152	10,977	190	12,704	190	13,527	190	17,240
200	13,919	160	11,171	200	12,736	200	13,718	200	17,283
210	13,982	168	11,339	210	12,797	210	13,799	210	17,347
220	14,060	176	11,476	220	12,895	220	13,873	220	17,499
230	14,101	184	11,615	230	13,011	230	13,951	230	17,645
240	14,169	192	11,816	240	13,110	240	14,023	240	17,716
250	14,223	200	11,944	250	-	-	-	250	17,810
-	-	208	12,026	260	-	-	-	260	17,920
-	-	216	12,105	-	-	-	-	-	-
-	-	224	12,182	-	-	-	-	-	-
-	-	232	12,261	-	-	-	-	-	-
-	-	240	12,340	-	-	-	-	-	-

^a) Vazão de CO₂ = 650 g/h; ^b) Vazão de CO₂ = 1200 g/h

Os dados aqui obtidos são fundamentais para a etapa subsequente deste trabalho. Os mesmos serão empregados para a modelagem matemática do processo e, conseqüentemente, utilizados para a obtenção de propriedades que possam influenciar no procedimento de *scale-up*.

5.6. Análise Cromatográfica do Óleo Essencial de Cravo da Índia

As análises obtidas por cromatografia gasosa demonstram que em todas as condições de extração, o composto majoritário extraído foi eugenol, seguido de dois outros principais compostos, β -cariofileno e acetato de eugenol.

A Figura 5.11. apresenta os cromatogramas gerados a partir das análises realizadas pelo equipamento GC/MS localizado no Laboratório de Processos Ambientais (LAPA/PUCRS). Ao realizar as análises, observou-se que a pressão máxima de operação possível seria 100 bar, visto que acima desta, compostos pesados também seriam extraídos, perdendo assim o foco nas substâncias voláteis (óleos essenciais).

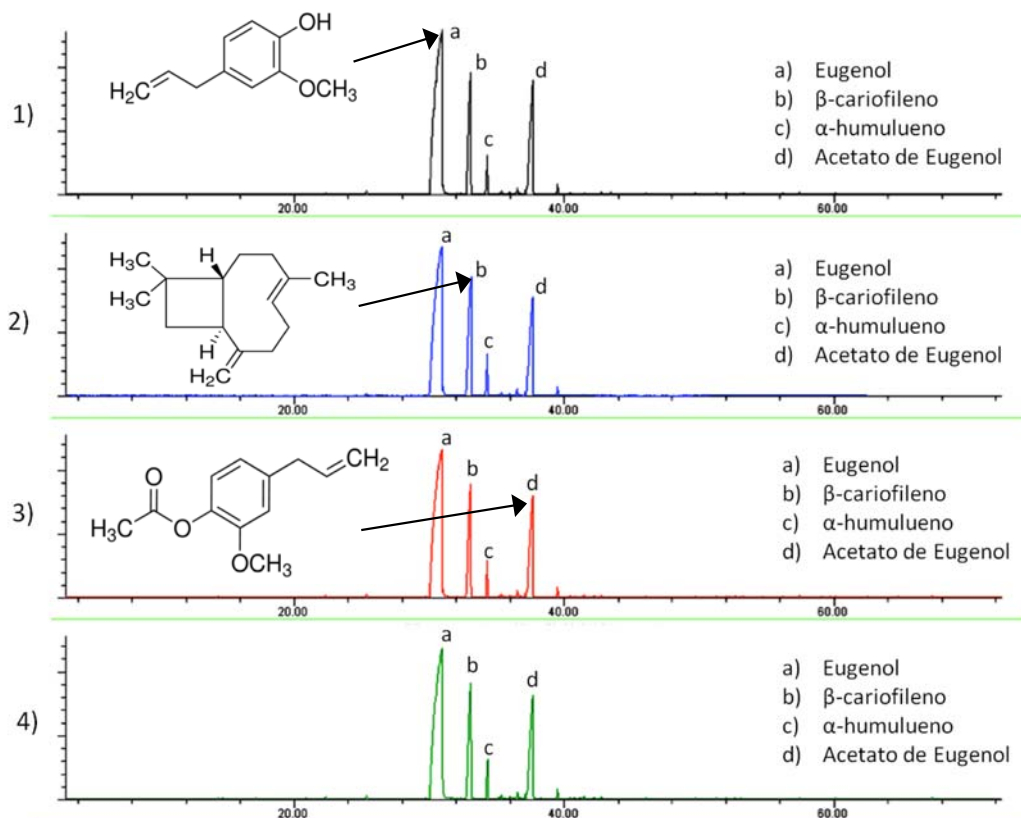


Figura 5.11. Cromatograma dos extratos obtidos nas condições: 1) 90bar/40°C; 2) 90bar/50°C; 3) 100bar/40°C e 4) 100bar/50°C

A descrição quantitativa dos compostos presentes no óleo essencial de cravo da Índia pode ser observada na Tabela 5.12, onde os compostos majoritários estão destacados em **negrito**. É importante ressaltar a ausência de solventes tóxicos na

análise, visto que a extração supercrítica não utiliza este tipo de solvente para a extração de voláteis.

Tabela 5.12. Composição obtida através de GC/MS do óleo essencial de cravo da Índia em diferentes condições de extração.

Composto ^a	IR ^b	90 bar	90 bar	100 bar	100 bar
		40 °C	50 °C	40 °C	50 °C
		% Área ^c			
Chavicol	1255	0,22	0,15	0,28	0,18
Eugenol	1375	63,59	61,73	69,12	62,53
α-Copaeno	1379	0,47	0,59	0,48	0,47
β-Cariofileno	1426	13,65	16,99	14,01	14,98
α-Humuleno	1457	1,9	2,34	1,91	2,11
Germacreno D	1483	0,15	0,17	0,12	0,17
δ-Cadineno	1525	0,18	0,23	0,19	0,2
Acetato de Isoeugenol	1538	18,81	16,79	12,42	18,45
Óxido de Cariofileno	1586	0,49	0,46	0,51	0,49
Total identificado		99,45	99,44	99,05	99,57

^a = compostos identificados pela comparação de seus espectros de massa e índices de retenção com a biblioteca Adams (2007).
^bIR = índice de retenção calculado em relação a uma série de n-alcenos na coluna HP-5MS.
^c% Área = área percentual de cada pico em relação à área total do cromatograma.

5.7. Modelagem Matemática do Processo.

Para a realização da modelagem matemática do processo foi necessário realizar o cálculo dos seguintes parâmetros de entrada: área específica (a_0), porosidade (ϵ), densidade do cravo (ρ_s), vazão de CO₂ (Q_{CO_2}) e massa específica do CO₂ nas diferentes condições de extração. A massa específica do CO₂ foi calculada através da equação de Peng-Robinson. A porosidade foi calculada pela relação entre o volume do leito de extração e o volume das partículas de matéria prima. A área específica foi estimada pela Eq. 5.5, onde o diâmetro médio da partícula (\bar{D}_p) foi calculado pelo método da média Sauter a partir dos dados obtidos experimentalmente por análise granulométrica (Foust et al., 1980). Os parâmetros de entrada do modelo apresentado por Sovová estão descritos na Tabela 5.13.

$$a_0 = \frac{6}{\bar{D}_p} \quad (5.5)$$

Tabela 5.13. Parâmetros utilizados na modelagem matemática do processo.

PARAMETROS DE ENTRADA	
a_0 (m^{-1})	16242,466
ϵ	0,652
ρ_s (g/cm^3)	1,294
Q_{CO_2} (g/s)	0,181
$\rho_{CO_2}^a$ (g/cm^3)	0,442
$\rho_{CO_2}^b$ (g/cm^3)	0,288
$\rho_{CO_2}^c$ (g/cm^3)	0,561
$\rho_{CO_2}^d$ (g/cm^3)	0,372

a) 90 bar/40 °C; b) 90 bar/50 °C; c) 100 bar/40°C; d) 100 bar/50°C

A Figura 5.12 apresenta o gráfico gerado a partir da modelagem da condição 90 bar/40 °C, esta condição foi a que apresentou o maior rendimento experimental. Nesta condição é possível observar a mudança de comportamento da curva, onde o solvente passa a extrair o óleo que se encontra na região mais interna.

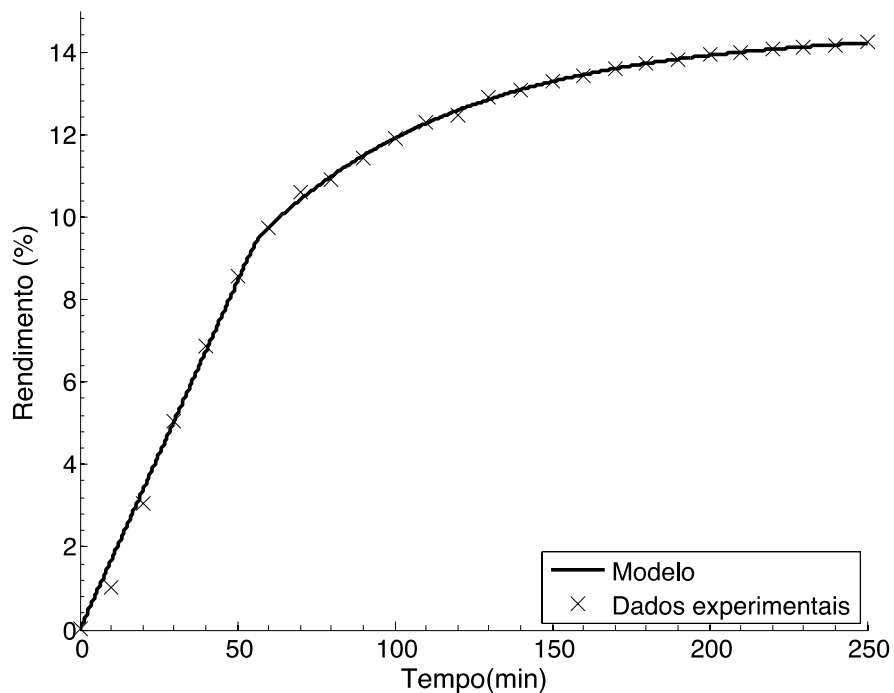


Figura 5.12. Rendimento experimental vs simulado na condição de 90 bar/40 °C.

Os parâmetros estimados para a condição 90 bar/40 °C estão apresentados na Tabela 5.14. É possível observar que ocorre uma variação significativa

principalmente no coeficiente de transferência de massa da fase fluida, isto se deve a precisão da regra de mistura ao ajustar os dados de equilíbrio.

Tabela 5.14. Parâmetros estimados e coeficientes de transferência de massa na condição de 90 bar/40 °C

	vdW1(A)	vdW1(B)	vdW2(A)	vdW2(B)	MKP(A)	MKP(B)
x_k	0,059	0,059	0,059	0,059	0,059	0,059
Z_m	0,025	0,075	0,059	0,086	0,063	0,080
W	0,182	0,183	0,183	0,183	0,183	0,183
$k_f(\text{m/s})$	$2,189 \times 10^{-9}$	$6,601 \times 10^{-9}$	$5,188 \times 10^{-9}$	$7,558 \times 10^{-9}$	$5,589 \times 10^{-9}$	$7,086 \times 10^{-9}$
$k_g(\text{m/s})$	$5,494 \times 10^{-9}$	$5,515 \times 10^{-9}$	$5,508 \times 10^{-9}$	$5,519 \times 10^{-9}$	$5,510 \times 10^{-9}$	$5,517 \times 10^{-9}$

(A) CO₂/eugenol/ β -cariofileno; (B) CO₂/óleo de cravo

A condição de extração 90 bar/50 °C foi a que apresentou o menor rendimento total de óleo. Um dos parâmetros que podem estar relacionados com a baixa quantidade extraída pode ser a baixa densidade do fluido supercrítico quando nestas condições. A Figura 5.13 apresenta os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo.

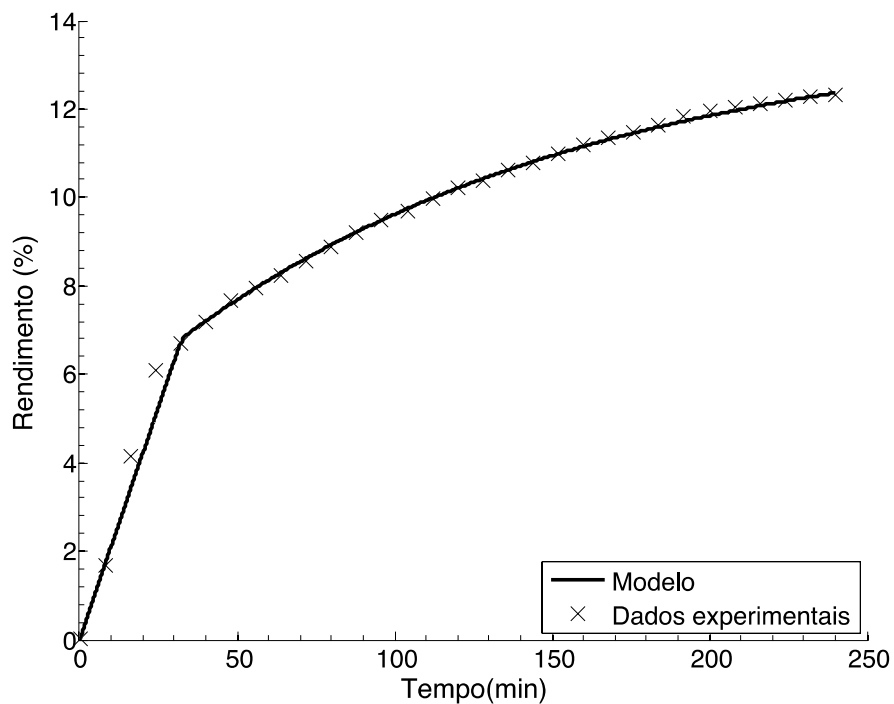


Figura 5.13. Rendimento experimental vs simulado na condição de 90 bar/50 °C

A Tabela 5.15 apresenta os parâmetros gerados para a condição anterior.

Tabela 5.15. Parâmetros estimados e coeficientes de transferência de massa na condição de 90 bar/50 °C

	vdW1(A)	vdW1(B)	vdW2(A)	vdW2(B)	MKP(A)	MKP(B)
x_k	0,081	0,079	0,081	0,079	0,081	0,079
Z_m	0,066	0,176	0,075	0,374	0,078	0,401
W	0,093	0,101	0,093	0,102	0,091	0,102
k_f (m/s)	$8,798 \times 10^{-9}$	$2,365 \times 10^{-8}$	$1,006 \times 10^{-8}$	$5,025 \times 10^{-8}$	$1,053 \times 10^{-8}$	$5,387 \times 10^{-8}$
k_g (m/s)	$2,779 \times 10^{-9}$	$3,001 \times 10^{-9}$	$2,779 \times 10^{-9}$	$3,045 \times 10^{-9}$	$2,726 \times 10^{-9}$	$3,050 \times 10^{-9}$

(A) CO₂/eugenol/ β -cariofileno; (B) CO₂/óleo de cravo

A condição de extração 100 bar/40 °C foi a que apresentou a maior concentração de eugenol no extrato mostrando ser a condição com maior seletividade em relação a este componente. É possível observar a modelagem matemática desta condição na Figura 5.14. Tendo em vista que o principal uso do óleo de cravo está relacionado com o teor de eugenol, esta condição pode ser a de maior importância na obtenção do mesmo.

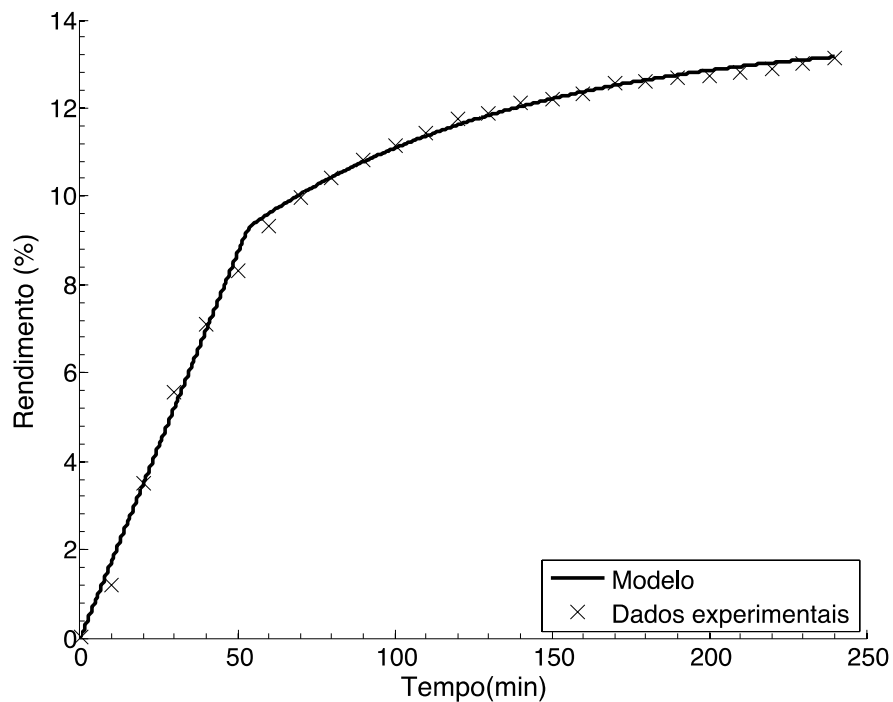


Figura 5.14. Rendimento experimental vs simulado na condição de 100 bar/40 °C

Ao analisar os parâmetros estimados (Tabela 5.16), observa-se que entre as condições de extração realizadas, o parâmetro x_k , ou seja, a fração mássica de soluto de difícil acesso em base livre de soluto, na condição de 100 bar/40 °C, apresentou o menor valor.

Tabela 5.16. Parâmetros estimados e coeficientes de transferência de massa na condição de 100 bar/40 °C

	vdW1(A)	vdW1(B)	vdW2(A)	vdW2(B)	MKP(A)	MKP(B)
x_k	0,051	0,050	0,051	0,050	0,051	0,050
Z_m	0,040	0,142	0,072	0,129	0,081	0,133
W	0,134	0,150	0,135	0,150	0,135	0,150
k_f (m/s)	$2,781 \times 10^{-9}$	$9,748 \times 10^{-9}$	$4,946 \times 10^{-9}$	$8,852 \times 10^{-9}$	$5,560 \times 10^{-9}$	$9,123 \times 10^{-9}$
k_s (m/s)	$4,014 \times 10^{-9}$	$4,481 \times 10^{-9}$	$4,022 \times 10^{-9}$	$4,479 \times 10^{-9}$	$4,025 \times 10^{-9}$	$4,479 \times 10^{-9}$

(A) CO₂/eugenol/ β -cariofileno; (B) CO₂/óleo de cravo

A Figura 5.15 apresenta a última condição de pressão e temperatura estudada. Observa-se que a curva apresenta a transição entre as fases do modelo de Sovová mais suave devido a segunda fase ser muito pequena quando comparada as outras.

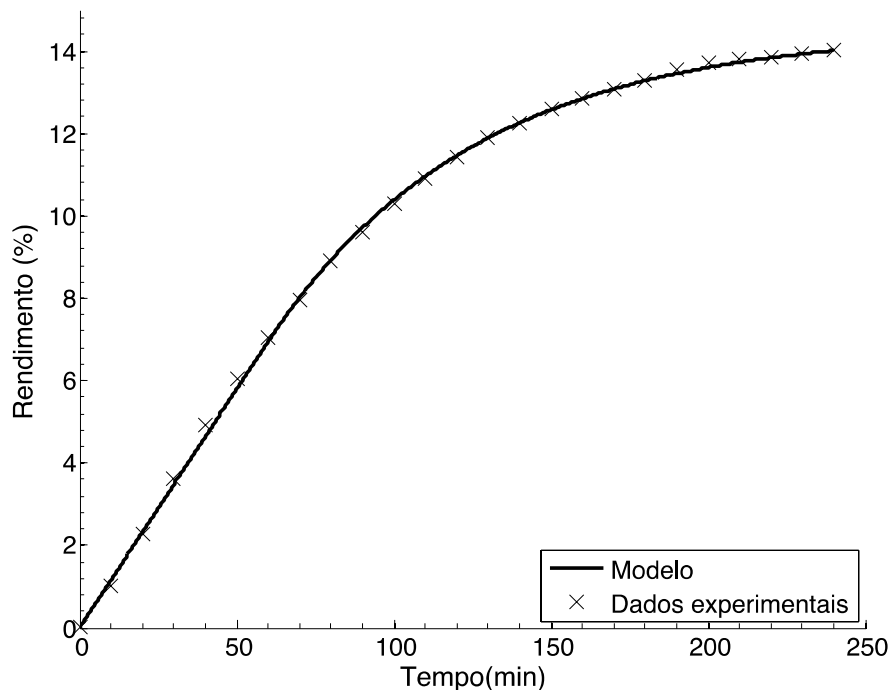


Figura 5.15. Rendimento experimental vs simulado na condição de 100 bar/50 °C

Os parâmetros obtidos nesta extração estão descritos na Tabela 5.17, onde a modelagem matemática conduzida a partir do valor de solubilidade calculado pela regra de mistura MKP ajustou o parâmetro k_f , tanto na forma binária quanto na forma ternária, de maneira muito semelhante. Esta característica está relacionada ao baixo erro que esta regra de mistura apresenta ao calcular a solubilidade do óleo em CO₂.

Tabela 5.17. Parâmetros estimados e coeficientes de transferência de massa na condição de 100 bar/50 °C

	vdW1(A)	vdW1(B)	vdW2(A)	vdW2(B)	MKP(A)	MKP(B)
x_k	0,090	0,088	0,090	0,091	0,091	0,091
Z_m	0,029	0,067	0,038	0,062	0,051	0,058
W	0,181	0,181	0,181	0,182	0,182	0,182
k_f (m/s)	$3,034 \times 10^{-9}$	$7,074 \times 10^{-9}$	$4,003 \times 10^{-9}$	$6,465 \times 10^{-9}$	$5,387 \times 10^{-9}$	$6,066 \times 10^{-9}$
k_s (m/s)	$5,449 \times 10^{-9}$	$5,448 \times 10^{-9}$	$5,461 \times 10^{-9}$	$5,491 \times 10^{-9}$	$5,478 \times 10^{-9}$	$5,486 \times 10^{-9}$

(A) CO₂/eugenol/ β -cariofileno; (B) CO₂/óleo de cravo

A Tabela 5.18 apresenta os valores dos coeficientes de determinação (R²) gerados para cada uma das condições de extração e regra de mistura. Ao analisar a tabela é possível confirmar a alta capacidade de simulação do processo de extração supercrítica do óleo essencial de cravo da Índia.

Tabela 5.18. Coeficientes de determinação.

	90 bar/40 °C	90 bar/50 °C	100 bar/40 °C	100 bar/50 °C
Regra de mistura	R²			
vdW1 ^a	0,9989	0,9939	0,9978	0,9978
vdW2 ^a	0,9989	0,9939	0,9978	0,9995
MKP ^a	0,9989	0,9939	0,9978	0,9995
vdW1 ^b	0,9989	0,9947	0,9980	0,9996
vdW2 ^b	0,9989	0,9946	0,9980	0,9995
MKP ^b	0,9989	0,9946	0,9980	0,9995

^a) CO₂/eugenol/ β -cariofileno; ^b)CO₂/óleo de cravo;

A partir dos parâmetros gerados para a modelagem matemática das extrações, observa-se que o parâmetro que apresenta a maior variação ao alterar a regra de mistura utilizada é o coeficiente de transferência de massa da fase fluida. Ao calcular a solubilidade ocorre uma redução no número de parâmetros a serem

estimados, fazendo assim com que a precisão deste parâmetro esteja relacionada com o erro associado a ele na modelagem do ELV. Outra vantagem desta redução é que os parâmetros a serem estimados terão uma maior precisão reduzindo assim o tempo computacional de simulação matemática do processo extrativo.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos estudos realizados, observou-se que os modelos selecionados e implementados computacionalmente geram resultados coerentes com os dados experimentais disponíveis na literatura, podendo ser de grande utilidade para a implementação em rotinas de cálculo que necessitem do parâmetro da solubilidade, principalmente em processos que envolvam CO₂ como solvente principal.

A regra de mistura LCVM, embora tenha apresentado bons resultados no ajuste do ELV de misturas cujos parâmetros dos grupos estejam disponíveis na literatura, apresentou uma barreira no cálculo do coeficiente de atividade avaliado pelo modelo UNIFAC. Esta barreira está relacionada com a inexistência de parâmetros de interação (a_{ij} e b_{ij}) entre dióxido de carbono e alguns grupos que constituem as moléculas orgânicas dos compostos eugenol e β -cariofileno. A solução sugerida será realizar, posteriormente, experimentos de ELV de misturas entre CO₂ e substâncias que contenham em sua constituição os grupos presentes nas moléculas de eugenol e β -cariofileno. A partir destes dados será possível estimar os parâmetros a_{ij} e b_{ij} , viabilizando o uso da regra de mistura LCVM para a mistura CO₂ + compostos majoritários presentes no óleo de cravo.

Ao analisar os dados gerados pelas regras de mistura vdW1, vdW2 e MKP, é possível afirmar que as regras que contêm mais de um parâmetro ajustável ajustam melhor os dados de ELV do óleo de cravo. É possível verificar, também, que a capacidade de ajuste dos dados de ELV ao considerar o óleo como uma mistura é mais precisa ao ser comparada com a situação em que o óleo é considerado um único composto.

A simulação do processo foi capaz de representar os dados da extração de maneira adequada onde, é possível concluir que o principal efeito da solubilidade está associado com o coeficiente de transferência de massa da fase fluida (k_f). O parâmetro x_k , definido como o soluto inicial que está localizado no interior das partículas, não apresentou variação, visto que tal parâmetro é fortemente associado às condições de moagem e não possui dependência significativa das condições de pressão e temperatura, essa condição foi observada através dos valores obtidos da simulação realizada. A partir destas observações, fica claro que a escolha da regra de mistura a ser utilizada e a robustez do algoritmo de ELV é algo imprescindível para o cálculo da solubilidade e conseqüentemente para a simulação do processo de extração.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, R.P. **Identification of essential oil components by gás chromatography / mass spectrometry**. 4^o edição. Illinois: Allure. 2007. 804p.

ADASOGLU, N.; Dinçer S.; Bolat, E. Supercritical-fluid extraction of essential oil from turkish lavender flowers, **J. of Supercritical Fluids**, v. 7, p. 93-99, 1994.

AFFONSO, R.S.; Rennó, M.N.; Slana, G.B.C.A.; França, T.C.C. Aspectos químicos e biológicos do óleo essencial de cravo da Índia, **Rev. Virtual. Quim.**, v. 4, p. 146-161. 2012.

ALMEIDA, G. S.; Aznar, M.; Telles, A. S. Uma nova forma da dependência com a temperature do termo atrativo de equações de estado cúbicas, **RBE, Cad. Eng. Quim.**, 8 ed., p. 95-83. 1991.

AMBROSE, D.: Correlation and estimation of vapour-liquid critical properties. I. Critical temperatures of organic compounds, National Physical Laboratory, Tedington, **Rep. Chem.**, v. 92, September 1978, corrected March 1980.

AMBROSE, D.: Correlation and estimation of vapour-liquid critical properties. II. Critical pressures and volumes of organic compounds" National Physical Laboratory, Tedington, NPL **Rep. Chem.** , v. 98, September 1979, corrected March 1980.

AZNAR, M.; Silva-Telles, A.; Valderrama, J. O. Parameters for the attractive coefficient of the Patel-Teja-Valderrama equation of state, **Chem. Eng. Comm.**, v.190, p. 1411-1426. 2003.

BONDI, A. **Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses**, Wiley, New York, 450-468. 1968.

BOUKOUVALAS, C.; Spiliotis, N.; Coutos P.; Tzouvaras, N.; Tassios D. Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM model: a linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIFAC and the t-mPR equation of state, **Fluid Phase Equilibria**, v. 92, p. 75-106, 1994.

BRUN, G.W.; Cassel, E.; Lucas, A.M.; Vargas, R.M.F. Estudo sobre a extração supercrítica da erva-mate utilizando CO₂ a alta pressão. In: **II Jornada Luso-Brasileira de Ensino e Tecnologia em Engenharia**, 2009, Porto , Portugal.

BURDEN, R.L. Faires, J.D. **Análise Numérica**. São Paulo, 736 p., 2003.

CASSEL, E. **Equilíbrio de fases a altas pressões de sistemas contendo hidrocarbonetos e dióxido de carbono**. Rio de Janeiro. 1998. 184p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

CASSEL, E.; Vargas, R.M.F; Brun, G.W. In: **Fundamentos de tecnologia de productos fitoterapêuticos**. Processos de extração supercrítica aplicados a produtos naturais. Porto Alegre, 2008, 2^a ed.

CHRASTIL, J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases, **J. Phys. Chem.**, v. 86, p. 3016-3021, 1982.

CHENG K.-W., Kuo S.-J., Tang M., Chen Y.-P. Vapor-liquid equilibria at elevated pressures of binary mixtures of carbon dioxide with methyl salicylate, eugenol and diethyl phthalate, **J. of Supercritical Fluids**, v. 18, p. 87-99, 2000.

COSTA, G.M.N.; Matos, R.L.; Pereira, V.J.; Santana, G.L. Modeling high pressure phase behavior of the binary system solvent/antisolvent for SAS processing of pharmaceuticals using PR-LCVM-UNIFAC equation of state, In: **10th International**

Symposium on Supercritical Fluids, 2012, San Francisco. Proceedings of the 10th International Symposium on Supercritical Fluids. San Francisco: ISASF, 2012. v. 1.

DAHL, S.; Michelsen, M.L. High-pressure vapor-liquid equilibrium with a UNIFAC-based equation of state, **AIChE J.**, v. 36, p. 1829-1836, 1990.

DAY, C.; Chang, C.J.; Chen C.; Phase equilibrium of ethanol + CO₂ and acetone + CO₂ at elevated pressure, **J.Chem. Eng. Data**, v. 41, p. 839-843, 1996.

ESQUÍVEL M.M.; Bernardo-Gil, M.G., King M.B, Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil, **J. of Supercritical Fluids**, v. 16, p. 43-58, 1999.

FORNARI, T.; Hernández E.J.; Reglero, G. Solubility of supercritical gases in organic liquids, **J. of Supercritical Fluids**, v. 51, p. 115-122, 2009.

Foust, A.S.; Wenzel, L.A.; Clump, C.W.; Maus, L.; Anderson, L. B. **Principles of Unit Operations**. John Wiley & Sons: New York, 1980, 2^a ed.

FREDENSLUND, A; Gmehling J.; Michelsen M.L.; Rasmussen P.; Prausnitz J.M. Computerized Design of Multicomponent Distillation Columns Using the UNIFAC Group Contribution Method for Calculation of Activity Coefficients, **Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.**, v. 16, p. 450–462, 1977.

FREDENSLUND, A.; Jones, R.L.; Prausnitz J.M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, **AIChE**, v. 21, p. 1086-1089. 1975.

GASPAR, F.; Lu, T.; Santos, R.; Al-Duri, B. Modelling the extraction of essential oils with compressed carbon dioxide, **J. of Supercritical Fluids**, v. 25, p. 247-260, 2003.

GÓMEZ-NIETO, M.; Thodos, G. Generalized vapor pressure equation for nonpolar substances, **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 17, p. 45-51, 1978.

GÓMEZ-PRIETO, M. S.; Castillo, M.L.R.; Flores, G; Santa-María, G.; Blanch, G.P.B., Application of Chrastil's model to the extraction in SC-CO₂ of β -carotene and lutein in *Mentha spicata* L., **J. of Supercritical Fluids**, v. 43, p. 32-36, 2007.

HERNÁNDEZ-GARDUZA, O.; García-Sánchez, F.; Ápam-Martínez, D.; Vázquez-Román, R. Vapor pressure of pure compounds using the Peng-Robinson equation of state with three different attractive terms, **Fluid Phase Equilibria**, v. 198, p. 195-228, 2002.

HOLDERBAUM, T.; Gmehling, J. PSRK-High-pressure vapor-liquid equilibrium with a UNIFAC-based equation of state, **AIChE J.**, v. 36, p. 1829, 1990.

JOBACK, K.G.; S.M. Thesis in chemical engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., June 1984.

KIM, K.H.; Hong, J. Equilibrium solubilities of spearmint oil components in supercritical carbon dioxide, **Fluid Phase Equilibria**, v. 164, p. 107-115, 1999.

KONTOGEORGIS, G.M.; Coutsikos P. Thirty Years with EoS/G^E Models – What Have We Learned?, **Ind. Eng. Chem.**, v. 51, p. 4119-4142, 2012.

KONTOGEORGIS, G.M.; Folas, G.K. **Thermodynamic models for industrial applications. From classical and advanced mixing rules to association theories**, 1^a ed., UK: John Wiley & Sons Ltd, 2010. 692 p.

LAGARIAS, J.C., J. A. Reeds, M. H. Wright, and P. E. Wright, "Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions", **SIAM Journal of Optimization**, Vol. 9 Number 1, p. 112-147, 1998.

LARSEN, B.L.; Rasmussen, P.; Fredenslund, Aa. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 26: 2274-2286. 1987.

LEE, B.I.; Kesler, M.G. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States, **AIChE J.**, v. 21, p. 510-527, 1975.

LI, Y.; DILLARD, K.H.; ROBINSON, R.L. Vapor-liquid phase equilibrium for carbon dioxide n-hexane at 40, 80 and 120 °C, **J.Chem. Eng. Data**, v. 26, p. 53-55, 1981.

LUCAS, S.; Calvo M.P.; García-Serna, J.; Palencia, C.; Cocero, M.J. Two-parameter model for mass transfer processes between solid matrixes and supercritical fluids: Analytical solution, **J. of Supercritical Fluids**, v. 41, p. 257-266, 2007.

MARTÍNEZ, J.; Monteiro A.R.; Rosa, P.T.V.; Marques, M.O.M.; Meireles, M.A.A. Multicomponent model to describe extraction of ginger oleoresin with supercritical carbon dioxide, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 1057-1063, 2003.

MASCHIETTI, M. High-pressure gas-liquid equilibrium of the system carbon dioxide- β -caryophyllene at 50 and 70 °C. **J. of Supercritical Fluids**, v. 59, p. 8-13, 2011.

MENDO-SÁNCHEZ R.P.; Sánchez-García, C.; Galicia-Luna, L.A.; Elizalde-Solis, O. Vapor-liquid equilibrium for the ternary carbon dioxide+ethanol+n-hexane and quaternary carbon dioxide+ethanol+n-hexane+thiophene systems, **Fluid Phase Equilibria**, v. 315, p. 40-45, 2012.

MICHELSSEN, M.L., A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state, **Fluid Phase Equilibria**, v. 60, p. 213-219, 1990.

NGUYEN, K.; Barton, P.; Spencer J.S. Supercritical carbon dioxide extraction of Vanilla, **J. of Supercritical Fluids**, v. 4, p. 40-46, 1991.

PAPAMICHAIL, I.; Louli, V.; Magoulas K. Supercritical fluid extraction of celery seed oil, **J. of Supercritical Fluids**, v. 18, p. 213-226, 2000.

PERRUT, M. Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and economic Issues, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 39, p. 4531-4535, 2000.

POLZIN, G.M.; Stanfill, S.B.; Brown, C.R.; Ashley, D.L.; Watson, C.H. Determination of eugenol, anethole, and coumarin in the mainstream cigarette smoke of Indonesian clove cigarettes, **Food Chem. Tox.**, v. 45, p. 1948-1953, 2007.

REID, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E. **The Properties of Gases and Liquids**, 4^a ed. USA: McGraw-Hill Company, New York, 1987. 741p.

REVERCHON, E.; Donsi, G.; Sesti Osseò, L. Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, p. 2721. 1993.

REVERCHON, E.; Mathematical modelling of supercritical extraction of sage oil, **AIChE J.**, v. 42, p. 1765-1771. 1996.

REVERCHON, E.; Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products, **J. of Supercritical Fluids**, v. 10, p. 1-37, 1997.

SMITH, V.C.; Robinson R.L. Vapor-liquid equilibria at 25°C in the binary mixtures formed by hexane, benzene, and ethanol, **J. Chem. Eng. Data**, v. 15, p. 391-395, 1970.

SOLORZANO-ZAVALA, M.; Barragán-Aroche, F.; Bazúa E.R. Comparative study of mixing rules for cubic equations of state in the prediction of multicomponent vapor-liquid equilibria, **Fluid Phase Equilibria**, v. 122, p. 99-116, 1996.

SOUZA, A.T.; Corazza, M.L.; Cardozo-Filho, L.; Guirardello, R.; Meireles, M.A.A.M. Phase equilibrium measurements for the system clove (*Eugenia caryophyllus*) oil + CO₂, **J. Chem. Eng. Data**, v. 49, p. 352-356, 2004.

SOVOVÁ H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – I. modeling of extraction curves, **Chem. Eng. Sci.**, v. 49, p. 409-414, 1994.

TAYLOR, L.T. Supercritical fluid extraction. 1^a ed. USA: Wiley-Interscience Publication, 1996.181p.

VALDERRAMA, J.O. The state of the cubic equations of state, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 1603-1618, 2003.

VIDAL, J. Mixing rules and excess properties in cubic equations of state, **Chem. Eng. Sci.**, v.33, p. 787-791, 1978.

VOUTSAS, E.C.; Boukulavas, C.J.; Kalospiros, N.K.; Tassios, D.P. The performance of EoS/G^E models in the prediction of vapor-liquid equilibria in asymmetric systems, **Fluid Phase Equilibria**, v. 116, p. 480-487, 1996.

WENQUIANG, G.; Shufen, L.; Ruixiang, Y.; Shaokun, T.; Can, Q. Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods, **Food. Chem.**, v. 101, p. 1558-1564, 2007.

YAKOUMIS, I.V.; Viachos, K.; Kontogeorgis, G.M.; Coutsikos, P.; Kalospiros N.S.; Tassios, D. Application of the LCVM model to systems containing organic compounds and supercritical carbon dioxide, **J. of Supercritical Fluids**, v. 9, p. 88-98, 1996.

ZAHEDI, G.; Azarpour, A. Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of *Passiflora* seed oil, **J. of Supercritical Fluids**, v. 58, p. 40-48, 2011.

ZOZEL, K., German Patent 1,493,190. (1974)

