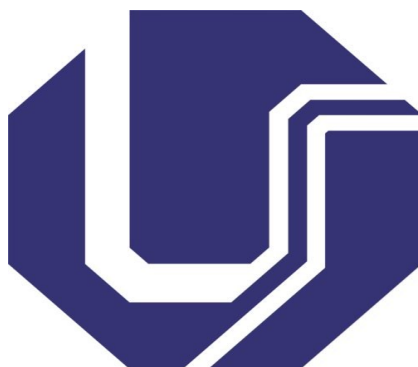


UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**Estudo de Modelos Matemáticos aplicados à cinética de extração de óleos
em condição supercríticas**

Carolina Menezes Nascimento

Uberlândia - MG
Dezembro de 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo de Modelos Matemáticos aplicados à cinética de extração de óleos
em condição supercríticas**

Carolina Menezes Nascimento

Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso
apresentada à Universidade Federal de
Uberlândia como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

Dezembro de 2017

Carolina Menezes Nascimento

Estudo de modelos matemáticos aplicados à cinética de extração de óleos em condições supercríticas. Carolina Menezes Nascimento – Uberlândia, MG: Faculdade de Engenharia Química / UFU, 2017

Monografia – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2017.

Orientador: Prof. Dra. Erika Ohta Watanabe

1. Extração Supercrítica; 2. Modelos Matemáticos; 3. Dióxido de Carbono. I. Carolina Menezes Nascimento II. Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade de Engenharia Química III. Estudo de modelos matemáticos aplicados à cinética de extração de óleos em condições supercríticas

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
PROJETO DE GRADUAÇÃO DE CAROLINA MENEZES NASCIMENTO APRESENTADA
À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 12/2017.

BANCA EXAMINADORA:

Prof.a Erika Ohta Watanabe

Orientador- FEQUI/UFU

Prof.a Carla Eponina Hori

FEQUI/UFU

MSc. Carolina Messias Marinho

FEQUI/UFU

“Não confunda derrotas com fracasso nem vitórias com sucesso. Na vida de um campeão sempre haverá algumas derrotas, assim como na vida de um perdedor sempre haverá vitórias. A diferença é que, enquanto os campeões crescem nas derrotas, os perdedores se acomodam nas vitórias”

(Roberto Shinyashiki)

SUMÁRIO

Resumo.....	vi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Óleo Essencial.....	4
2.2. Extração Supercrítica.....	5
2.2.1 Vantagens e Desvantagens da EFS.....	6
2.2.2 Fluido Supercrítico.....	7
2.2.3 O uso de cossolventes.....	8
2.2.4 CO ₂ Supercrítico.....	9
2.2.5 Aplicações.....	10
3. MODELOS MATEMÁTICOS.....	11
3.1. Modelo de Sovová (1994)	14
3.2. Modelo de Reverchon (1996)	17
3.3. Modelo de Sovová (2005)	21
3.4. Curvas de Extração.....	24
3.4.1 Sovová (1994)	24
3.4.2 Reverchon (1996)	26
3.4.3 Sovová (2005)	27
3.5. Outros modelos.....	29
4. CONCLUSÃO.....	30
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30

RESUMO

Uma das tecnologias que mais avançou nas últimas décadas, como uma alternativa para as tradicionais técnicas de extração de produtos naturais, é a técnica de Extração com Fluidos Supercríticos. A extração com fluidos supercríticos destaca-se entre os processos industriais de extração pela qualidade dos produtos obtidos e por não causar danos ambientais quando é utilizado o dióxido de carbono (CO_2) no estado supercrítico como solvente. Este trabalho tem como objetivo estudar os modelos matemáticos disponíveis na literatura que possuem aplicação à cinética da extração de óleos em condições supercríticas. O objetivo principal da modelagem das curvas de cinética de extração com fluido supercrítico é definir parâmetros para o desenho de processos, como as dimensões do equipamento a ser projetado, fluxo do solvente e tamanho de partícula da matriz. Esses parâmetros são usados para prever a curva total de extração e dessa forma estimar a viabilidade de processo em escala industrial. Vários modelos matemáticos são apresentados na literatura para descrever a extração com fluido supercrítico. A contribuição significativa para a modelagem da extração supercrítica de óleo essencial foi dada por Reverchon, Donsi e Sesti em 1993, que introduziram modelos baseados no balanço de massa diferencial no vaso extrator, fazendo analogia à transferência de calor. Em 2005 Sovová introduziu um novo modelo para a extração supercrítica de produtos naturais, o qual também se baseia no conceito de células intactas e trituradas e com dois períodos de extração, o primeiro regido pelo equilíbrio de fases e o segundo é governado por difusão interna nas partículas. Há vários modelos disponíveis na literatura para a extração supercrítica, sendo que o mais utilizado no estudo de processo foi introduzido por Sovová, por poder ser aplicado em vários tipos de matriz vegetal contendo diferentes tipos de soluto, lipídios ou óleos essenciais, por exemplo. Neste trabalho iremos discutir os modelos matemáticos propostos por Sovová em 1994 e 2005, e por Reverchon em 1996.

Palavras Chave: Extração Supercrítica; modelos matemáticos; dióxido de carbono.

1. INTRODUÇÃO

Óleo essencial pode ser definido como um material volátil presente em algumas plantas. Segundo Simões *et al* (1999), os óleos essenciais possuem como característica básica o cheiro e o sabor. As diversas plantas que contêm óleo podem apresentar uma porcentagem deste composto de 0,01% a 10% em massa seca. O odor característico dos óleos essenciais é resultado de uma complexa combinação, incluindo centenas de componentes, o que torna bastante difícil sua reprodução de forma sintética (REVERCHON, 1997).

Nas últimas décadas, a grande demanda internacional dos óleos essenciais, obtidos a partir de matérias-primas vegetais, tem motivado a busca por novas técnicas de extração, visando melhorar a qualidade destes extratos. A importância do setor no comércio mundial pode ser observada pela variedade de óleos essenciais comercializados, totalizando aproximadamente 80 a 90 óleos essenciais diferentes.

A utilização dos óleos essenciais ocorre principalmente nas indústrias alimentícias, de cosméticos, perfumaria, higiene e limpeza. O Brasil importa a maioria dos óleos essenciais que a indústria nacional destes setores utiliza (SERAFINI, 2001).

Os primeiros processos de extração utilizados para a obtenção de óleos essenciais foram de digestão de flores e condimentos em óleos e gorduras. Óleos essenciais foram obtidos por prensagem a frio (espremer a planta); seguiu-se a isso, a técnica de extração chamada *enfleurage*, que consiste na absorção de substâncias voláteis de flores e plantas em gorduras.

Para produtos voláteis pode-se utilizar a hidrodestilação, que consiste em volatilizar, e após, condensar, uma mistura de vapor d'água com os componentes voláteis de matéria-prima vegetal. Como os componentes voláteis e a água são imiscíveis, ocorre a formação de duas fases que podem ser facilmente separadas. Este processo é eficiente, a nível laboratorial, para obtenção de informações para o processo industrial de destilação por arraste a vapor (SERAFINI *et al*, 2001).

Tem-se também o processo de destilação por arraste a vapor que é muito utilizado industrialmente. Ele baseia-se na diferença de solubilidade de alguns componentes da planta no vapor d'água. É um processo simples e econômico, quando utilizado em grande escala, e

consiste na passagem de uma corrente de vapor d'água pela matéria-prima vegetal, arrastando os componentes voláteis (SERAFINI *et al*, 2001).

Segundo Maul (2000), os problemas associados ao uso de elevadas temperaturas são os danos causados aos componentes de aromas, fragrâncias e princípios ativos farmacêuticos termo sensíveis, e a perda de componentes altamente voláteis, de baixa massa molar, que não podem ser recuperados e reincorporados ao extrato.

Além dos processos citados anteriormente, o processo de extração por diversos solventes orgânicos, como hexano, benzeno, metanol, etanol, propanol, acetona, pentano e diversos solventes clorados, também é muito utilizado. Após a extração, o solvente é removido por evaporação ou destilação, deixando um extrato denso e resinoso. Com o uso de solventes orgânicos, o principal problema é a remoção de todo solvente residual. Sua remoção dispense muita energia e um alto custo, além disso, os solventes podem provocar alterações químicas nas moléculas e provocar efeitos tóxicos nos consumidores. Ou seja, o solvente residual pode ser indesejável devido à sua toxicidade, à sua capacidade reagente ou mesmo pela interferência no sabor e no aroma do extrato (Maul, 2000).

Dessa forma a técnica de Extração com Fluidos Supercríticos (EFS) é uma alternativa para as tradicionais técnicas de extração de produtos naturais.

A extração supercrítica é, atualmente, um dos métodos de escolha para extração industrial de óleos essenciais. A principal vantagem está no fato de que nenhum traço de solvente permanece no produto, o que o torna mais puro do que aqueles obtidos por outros métodos (SIMÕES *et al*, 1999). Além da questão da qualidade, existe uma legislação ambiental severa e restritiva, que visa à eliminação de resíduos de solventes em processos industriais.

Alguns fluidos têm sido examinados como solventes em estado supercrítico. Por exemplo, hidrocarbonetos como o hexano, pentano e butano, óxido nitroso, hexafluoreto de enxofre e hidrocarbonetos fluorados. Entre estes, o CO₂ é o mais utilizado, porque ele é seguro, facilmente disponível e tem um baixo custo (REVERCHON; DE MARCO, 2006). Em relação aos valores de pressão e temperatura crítica de diferentes solventes, nota-se que existem substâncias que possuem condições muito brandas de operação, como o etano, etileno e clorotrifluormetano. Porém, desvantagens como ser reativo, caro, pouco disponível e deixar resíduos após o processo, fizeram do CO₂ a opção melhor empregável.

Na literatura há vários processos de extração supercrítica de óleos essenciais utilizando o CO₂ como solvente. Por exemplo, a extração de Hon-sho e Ho-sho, a extração de sementes de Pitanga (*Eugenia uniflora* L.), a extração do óleo essencial da *Pimpinella Anisum* L. E.

A extração supercrítica, dependendo das condições de operação, mais especificamente temperatura e pressão, pode promover a retirada de óleo essencial da matriz submetida ao processo. Estudos comparativos de diferentes procedimentos de secagem das matrizes vegetais mostraram que o melhor rendimento do soluto em estudo é obtido a partir da biomassa seca naturalmente (exposição ao ar), enquanto que o material seco em estufa fornece menor rendimento. Análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a amostra seca em estufa tem uma película superficial sólida que contrasta com a superfície porosa das matrizes secas ao ar (MOLYNEUX; COLEGATE, 2008).

Outro fator que influencia no rendimento da extração é o tamanho das partículas da matriz vegetal. Como uma tendência geral, a diminuição do tamanho das partículas gera um aumento do rendimento de extração. O menor tamanho de partícula facilita o acesso do solvente de extração até o soluto, reduzindo as limitações de transferência de massa. A redução das partículas é, provavelmente, associada a uma quebra mais intensa da parede celular e o rompimento da parede celular facilita a difusão do soluto (LAROZE *et al.*, 2010). Por exemplo, os óleos são armazenados dentro de vesículas celulares. Após a moagem, essas vesículas podem ser danificadas levando a uma liberação mais rápida dos óleos. Assim, quanto mais as vesículas são danificadas, mais acessível o soluto fica para o dióxido de carbono supercrítico, levando a um maior rendimento de extração (MHEMDI *et al.*, 2001).

A quantidade de água disponível no substrato também pode condicionar o rendimento final do processo de extração. Sahena *et al.* (2009) reportam que o alto teor de umidade reduz o contato da matriz com o CO₂ supercrítico, devido à consistência pastosa que a amostra apresenta, e nesses casos a umidade atua como uma barreira para a difusão.

O estudo das curvas de extração supercrítica e o conhecimento dos efeitos das variáveis operacionais permitem a definição do volume do extrator e a vazão de solvente. O objetivo principal da modelagem das curvas de cinética de extração com fluido supercrítico é definir parâmetros para o desenho de processos, como as dimensões do equipamento a ser projetado, fluxo do solvente e tamanho de partícula da matriz. Esses parâmetros são usados para prever a curva total de extração e dessa forma estimar a viabilidade de processo em escala industrial. Vários modelos matemáticos são apresentados na literatura para descrever a extração

com fluido supercrítico. Um modelo deve ser um instrumento matemático que reflete o comportamento físico da estrutura sólida e as observações experimentais. Desta forma poderá ser usado como uma ferramenta de simulação para as curvas cinética de EFS e depois, para aplicações desta tecnologia. (MEZZOMO; MARTÍNEZ; FERREIRA, 2009).

Zizovic et al. (2007) discutem em sua revisão bibliográfica que o modelo matemático amplamente utilizado no estudo de processo foi introduzido por Sovová em 1994. O pressuposto básico deste modelo é que parte das células, unidades contendo hipoteticamente o soluto, são abertas pela moagem. O soluto facilmente acessível a partir destas células trituradas é extraído primeiro, e a fração mais protegida pelas paredes celulares segue sendo extraída mais lentamente. As vantagens deste modelo é que ele pode ser aplicado em vários tipos de matriz vegetal contendo diferentes tipos de soluto, lipídios ou óleos essenciais, por exemplo. A contribuição significativa para a modelagem da extração supercrítica de óleo essencial foi dada por Reverchon, Donsi e Sesti (1993), que introduziram modelos baseados no balanço de massa diferencial no vaso extrator, fazendo analogia à transferência de calor. Operações de extração supercrítica de óleos essenciais foram modeladas e preditas em macro escala por muitos autores, e os resultados experimentais foram ajustados e descritos em modelos posteriormente propostos. Mais recentemente, Sovová (2005) introduziu um novo modelo para a extração supercrítica de produtos naturais, o qual também se baseia no conceito de células intactas e trituradas e com dois períodos de extração, o primeiro regido pelo equilíbrio de fases e o segundo é governado por difusão interna nas partículas.

Este trabalho tem como objetivo o estudo dos modelos matemáticos disponíveis na literatura, que podem ser aplicados à cinética de extração de óleos em condições supercríticas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ÓLEO ESSENCIAL

Os óleos essenciais, também conhecidos como óleos voláteis, óleos etéreos ou essências (SIMÕES *et al*, 1999) são compostos secundários produzidos por algumas plantas

para sua sobrevivência. São assim chamados por não serem diretamente necessários na alimentação das mesmas. Os compostos primários incluem açúcares e nitrogenados e os secundários, alcalóides, flavonóides e saponinas, além dos óleos essenciais. Os óleos essenciais exercem a função de defesa da planta, como a proteção contra a perda de água e contra fungos e bactérias (WOLFFENBÜTTEL, 2011).

Simões *et al* (1999) definem os óleos essenciais como misturas complexas de substâncias voláteis, lipofílicas, geralmente odoríferas e líquidas. Samuelsson (1999) ressalta que os óleos essenciais são opticamente ativos e apresentam elevado índice de refração, o que permite sua identificação e controle de qualidade.

Plantas ricas em óleos essenciais são encontradas em cerca de 30% das famílias de plantas. Por exemplo, carvacrol (30%) e timol (27%) são os principais componentes do óleo essencial de *Origanum compactum*; linalol (68%) do óleo essencial de *Coriandrum sativum*; mentol (59%) e mentona (19%) do óleo de *Mentha x piperita*; rotundifolona (63%) do óleo essencial de *Mentha x villosa*. (SAMUELSSON, 1999).

Os óleos essenciais possuem algumas características físico-químicas básicas: aparência oleosa à temperatura ambiente, aroma agradável e intenso, solubilidade em solventes orgânicos apolares, como éter, pouca solubilidade em água e sabor geralmente ácido e picante (SIMÕES *et al*, 1999, SAMUELSSON, 1999).

O óleo essencial extraído de uma mesma planta pode apresentar composição química e aroma distintos quando extraído de diferentes partes da planta, como por exemplo: folhas, caule, raízes e flores, e por diferentes métodos, tais como a extração por solvente, a destilação por arraste a vapor e a extração supercrítica, entre outros (WOLFFENBÜTTEL, 2011).

2.2 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

O processo de extração supercrítica foi desenvolvido inicialmente na Alemanha, sendo aplicado primeiramente na indústria alimentícia (descafeinização do café). Atualmente, os EUA e a Alemanha possuem as maiores plantas industriais de extração supercrítica (PERRUT, 2000).

O princípio da extração supercrítica está baseado no fato de que acima e nas proximidades do ponto crítico, um pequeno aumento de pressão produz um grande aumento do poder de solubilização do solvente (BRUNNER, 1994).

Cassel (2008) define o princípio da extração supercrítica como “a solubilização de compostos de uma matriz sólida ou líquida através do uso de um solvente nas condições supercríticas”.

A técnica da extração supercrítica é empregada para inúmeros fins, alguns deles citados por Taylor (1996): a extração de óleos essenciais em plantas e de princípios amargos e aromáticos do lúpulo para a indústria cervejeira; a descafeinização do café, do mate e do guaraná; a obtenção comercial dos carotenos da cenoura e a extração de insumos farmacêuticos de plantas medicinais.

2.2.1 VANTAGENS E DESVANTAGENS DA EFS

A EFS apresenta diversas vantagens, quando comparada aos métodos tradicionais de extração e separação, por exemplo, o elevado potencial de solubilidade que os fluidos apresentam quando estão nas condições supercríticas; as baixas temperaturas críticas de alguns solventes supercríticos permitem a extração de produtos termos sensíveis, sem a alteração nas propriedades dos compostos extraídos; os solventes usados, geralmente são gasosos à temperatura e pressão ambiente, assim após a extração são facilmente eliminados do extrato. Além disso, as propriedades destes solventes podem ser variadas, tanto pelo ajuste apropriado de pressão e temperatura, quanto pela adição de cossolventes que mudam a polaridade dos gases. Os extratos quase não sofrem hidrólise, oxidação, esterificação, caramelização ou alterações térmicas. O CO₂ é inerte, não inflamável e como solvente, depois da água, é o de menor custo, além de poder ser reutilizado, baixando o custo operacional Serafini (2001), Cassel (1994) e Maul (2000). Porém, assim como todos os processos, a EFS também apresenta algumas desvantagens. Entre estas pode-se citar o alto custo de equipamentos e construção de uma unidade industrial, de forma que para produtos de baixo valor agregado, não é economicamente viável, a periculosidade ao operar com altas pressões, e o fato de que o

composto muito polar dificilmente será extraído sem a adição de um cossolvente adequado (Cassel, 1994).

2.2.2 FLUIDO SUPERCRÍTICO

Um fluido supercrítico é qualquer fluido puro que esteja a uma temperatura acima da sua temperatura crítica e da sua pressão crítica. Nenhuma substância é um fluido supercrítico, mas pode ser levada ao estado supercrítico pelo uso de calor e pressão até superar o seu ponto crítico (BRUNNER, 1994).

A região supercrítica começa logo acima do ponto crítico (Figura 1). A temperatura crítica é a maior temperatura na qual um gás pode ser convertido a líquido através de um aumento de pressão; enquanto que a pressão crítica é a maior pressão na qual um líquido pode ser convertido a gás com um aumento de temperatura (TAYLOR, 1996).

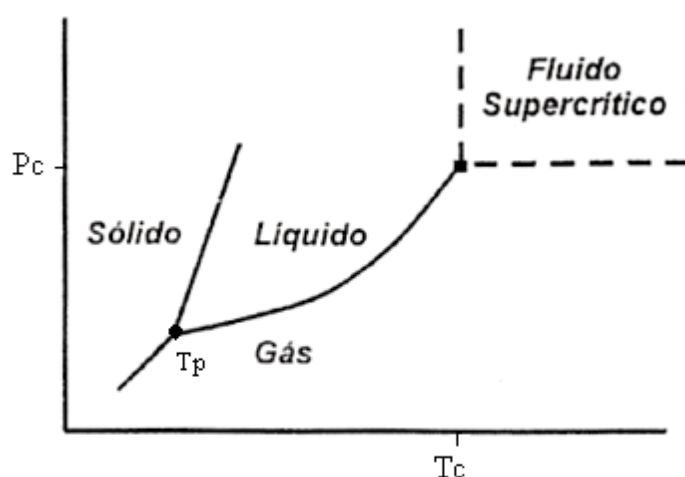


Figura 1 - Definição do estado supercrítico para um componente puro. Tp: Ponto triplo. Pc: Pressão crítica; Tc: Temperatura crítica. Fonte: Adaptado de BRUNNER (1994).

No estado supercrítico, as propriedades físico-químicas de um fluido assumem valores intermediários àqueles dos estados líquido e gasoso. Propriedades relacionadas à capacidade de solubilização, como a densidade de um fluido supercrítico, aproximam-se daquelas típicas de um líquido. As propriedades relacionadas ao transporte de matéria, como a difusividade e a viscosidade, alcançam valores típicos de um gás (TAYLOR, 1996).

Dentre os solventes utilizados na extração em condições supercríticas, destaca-se o dióxido de carbono, que é o solvente mais empregado para extração supercrítica, por apresentar temperatura e pressão críticas relativamente baixas: 31,04°C e 73,8 bar, o que facilita a operação e mantém as propriedades físicas e organolépticas dos extratos (MAUL *et al*, 1996). Além disso, apresenta baixa toxicidade e baixo custo, bem como alta pureza dos produtos obtidos (MEIRELES *et al*, 2009). Ainda, podem ser adicionadas pequenas quantidades de outros produtos ao dióxido de carbono, como etanol e água, a fim de permitir a adequação de condições de extração para um processo específico (MAUL *et al*, 1996).

2.2.3 O USO DE COSSOLVENTES

O uso de cossolventes em extração com fluido supercrítico (pequenas quantidades de solventes orgânicos combinados com CO₂ supercrítico) tem sido empregado para melhorar a eficiência da extração, aumentado a produtividade e modificando a seletividade do processo. O cossolvente pode alterar algumas características da mistura de solventes (CO₂ e cossolventes), tais como polaridade e interações específicas com o soluto, formando pontes de hidrogênio ou interagindo com sítios ativos da matriz sólida (DALMOLIN *et al.*, 2010).

Propano/butano, metanol, etanol e outras substâncias podem ser usadas como cossolventes (POKORNY; YANISHLIEVA; GORDON, 2001). Alguns autores estudaram o uso de etanol (EtOH) como cossolvente para obter extratos supercríticos e observaram que a solubilidade do extrato aumentou com o aumento da concentração destes cossolventes (DALMOLIN *et al.*, 2010). A presença de etanol afeta positivamente a extração de polifenóis. Este fato está relacionado com as interações covalentes (ligações de hidrogênio) e dipolo-

dipolo que aumentam a solubilidade de compostos fenólicos. Outros autores já mostraram que a solubilidade de polifenóis em CO₂ e etanol depende da polaridade final adquirida pelo sistema de extração (SERRA et al., 2010).

Os resultados do rendimento de extratos constituintes de compostos fenólicos na extração com fluido supercrítico aumentam diretamente com a polaridade do solvente. O uso de etanol como cossolvente demonstrou-se particularmente viável para melhorar o rendimento desta fração fenólica. A uma temperatura constante, o aumento da pressão aumentou o rendimento devido ao aumento da densidade, já para a pressão constante, o rendimento total e da fração fenólica decresceu quando a temperatura aumentou devido à redução de densidade do solvente (GARCIA-SALAS et al., 2010).

2.2.4 CO₂ SUPERCRÍTICO

O dióxido de carbono (CO₂) supercrítico, assim como a maioria dos fluidos supercríticos, tem a densidade próxima à de um líquido, baixa viscosidade e se difunde como um gás. Estas características lhe conferem excelentes qualidades de extração.

O CO₂ é o solvente mais utilizado para extração em condições supercríticas, devido a sua baixa temperatura crítica, $T_c = 31,04^\circ\text{C}$, permitindo que as extrações sejam realizadas a uma temperatura que não prejudique as propriedades organolépticas e químicas dos extratos e a sua pressão crítica, $P_c = 73,8$ bar, de fácil obtenção para o CO₂ em um processo industrial. O CO₂ é inerte, não oferece riscos de reações secundárias, como oxidações, reduções, hidrólises e degradações químicas; é seguro, inofensivo, não explosivo, não poluente e não tóxico; possui polaridade próxima do pentano e do hexano, solventes apolares comumente usados em extrações tradicionais por solventes. Além disso, o CO₂ é versátil, já que os parâmetros de extração do CO₂ supercrítico podem ser modificados facilmente pela adição de cossolventes, polares e apolares, e também pela seleção das condições de temperatura e pressão (MAUL, 2000). Estas propriedades proporcionam flexibilidade e permitem adequação das condições de extração para as necessidades específicas dos produtos a serem extraídos e ao produto final desejado.

Existem outros gases com propriedades solventes no estado supercrítico, mas por razões de custo, perigo de explosão, toxicidade, inflamabilidade e propriedades físicas adversas, são raramente usados comercialmente. A Tabela 2.1 apresenta as propriedades críticas de alguns fluidos.

Tabela 1 – Propriedades físicas de alguns fluidos comuns, em ordem crescente de temperatura crítica

Fluido	Temperatura crítica (°C)	Pressão crítica (bar)
Nitrogênio	-147,00	33,934
Metano	-82,49	46,407
Etileno	9,21	50,313
Dióxido de Carbono	31,04	73,800
Etano	32,25	48,839
Óxido Nitroso	36,45	72,549
Hexafluoreto de enxofre	45,56	37,602
Metanol	79,90	240,200
Propileno	91,60	46,103
Propano	96,85	42,557
Frigen 12	111,70	39,400
Amônia	132,40	112,998
Dióxido de enxofre	157,50	79,841
Pentano	196,60	33,300
Hexano	243,20	29,600
Água	374,70	226,800

Fonte: Maul, 2000

2.2.5 APLICAÇÕES

A extração em condições supercríticas pode ser aplicada às indústrias farmacêuticas, cosméticas e de perfumaria, como por exemplo: extração de matérias-primas das plantas medicinais; obtenção comercial dos carotenos da cenoura; extração de óleos essenciais de plantas aromáticas, retificação e desodorização de óleos comestíveis em geral; concentração de princípios ativos naturais, tais como: antioxidantes, corantes, flavorizantes, constituintes

fitoterápicos, extração de aromas e constituintes cosméticos e extração de inseticidas naturais de plantas.

Na indústria de alimentos, pode-se citar a extração de lúpulo para a indústria de cerveja; a descafeinização do café e do mate; a produção de uma variedade de óleo de condimentos de alta qualidade; a extração e refino de óleos comestíveis; a extração e fracionamento de óleos de sementes e ácidos graxos; a concentração de óleos cítricos, a extração da lecitina pura, da lecitina bruta e a separação do colesterol da gema de ovo, de gorduras animais e de carnes (Simões *et al.*, 1999).

Na indústria de processamento químico, a extração com uso do fluido supercrítico é utilizada para a remoção da nicotina do tabaco para a produção de cigarros “light”; para a purificação de polímeros; separação de aromáticos de produtos de petróleo, remoção de metais do resíduo do petróleo e extração de hidrocarbonetos líquidos do carvão de pedra e da hulha.

3. MODELOS MATEMÁTICOS

O desenvolvimento da técnica utilizando a extração com fluido supercrítico tem sido acompanhado pela melhoria de modelos capazes de descrever o equilíbrio de fases multicomponentes à elevada pressão, a predição de propriedades, como viscosidade, difusividade e condutividade térmica no meio supercrítico (DIAZ e BRIGNOLE, 2009). Os modelos permitem uma aproximação matemática dos problemas de extração, com possibilidade de generalização dos resultados experimentais obtidos e até mesmo predições de sistemas diferentes daqueles estudados experimentalmente. Além disso, a modelagem da extração supercrítica possibilita a otimização do processo e o aumento de escala laboratorial para planta piloto e, posteriormente, para industrial, considerando o custo desta operação a alta pressão (REVERCHON E DE MARCO, 2006).

O estudo das curvas de extração supercrítica e o conhecimento dos efeitos das variáveis operacionais permitem a definição do volume do extrator e a vazão de solvente. O objetivo principal da modelagem das curvas de cinética de extração com fluido supercrítico é definir parâmetros para o desenho de processos, como as dimensões do equipamento a ser projetado, fluxo do solvente e tamanho de partícula da matriz. Esses parâmetros são usados

para prever a curva total de extração e dessa forma estimar a viabilidade de processo em escala industrial. Vários modelos matemáticos são apresentados na literatura para descrever a extração com fluido supercrítico. Um modelo deve ser um instrumento matemático que reflete o comportamento físico da estrutura sólida e as observações experimentais. Desta forma poderá ser usado como uma ferramenta de simulação para as curvas cinética de EFS e depois, para aplicações desta tecnologia. (MEZZOMO; MARTÍNEZ; FERREIRA, 2009).

Os principais parâmetros da EFS são a vazão do solvente, o tamanho da partícula do sólido e a duração do processo de extração. Outros fatores determinantes do processo são o poder de solubilização e a seletividade do solvente com relação aos componentes de interesse e a capacidade de difusão destes no fluido (BRUM, 2010).

Zizovic et al. (2007) discutem em sua revisão bibliográfica que o modelo matemático amplamente utilizado no estudo de processo foi introduzido por Sovová. O pressuposto básico deste modelo é que parte das células, unidades contendo hipoteticamente o soluto, são abetas pela moagem. O soluto facilmente acessível a partir destas células trituradas é extraído primeiro, e a fração mais protegida pelas paredes celulares segue sendo extraída mais lentamente. As vantagens deste modelo é que ele pode ser aplicado em qualquer tipo de matriz vegetal contendo diferentes tipos de soluto, lipídios ou óleos essenciais, por exemplo. A contribuição significativa para a modelagem da extração supercrítica de óleo essencial foi dada por Reverchon, Donsi e Sesti (1993), que introduziram modelos baseados no balanço de massa diferencial no vaso extrator, fazendo analogia à transferência de calor. Operações de extração supercrítica de óleos essenciais foram modeladas e previstas em macro escala por muitos autores, e os resultados experimentais foram ajustados e descritos em modelos posteriormente propostos. Mais recentemente, Sovová (2005) introduziu um novo modelo para a extração supercrítica de produtos naturais, o qual também se baseia no conceito de células intactas e trituradas e com dois períodos de extração, o primeiro regido pelo equilíbrio de fases e o segundo é governado por difusão interna nas partículas.

A construção de uma curva de extração é realizada quantificando o extrato bruto em fluxo contínuo de solvente. Normalmente o substrato sólido forma um leito fixo em que o solvente atravessa extraíndo os compostos. Para todo este processo é possível determinar a cinética de extração. Assim, a curva de extração global, também conhecida como OEC (overall extraction curve) é formada pela quantidade total de extrato obtido em função do tempo ou da quantidade de solvente consumido (BRUNNER, 1994).

Segundo Sovová (1994) a OEC pode ser dividida e explicada por três etapas (Figura 2):

- Período de taxa de extração constante (CER – constant extraction rate): caracterizado pela extração do soluto de acesso fácil, aquele que recobre a superfície externa das partículas ou daqueles liberados pelo rompimento das paredes celulares no pré-tratamento (moagem, por exemplo). Neste período, a transferência de massa por convecção predomina;
- Período de taxa de extração decrescente (FER – falling extraction rate): neste período começam a surgir falhas nas camadas de solutos que envolvem superficialmente as partículas ou o número de células rompidas não é mais uniforme. Tanto a convecção como a difusão são importantes nesta etapa;
- Período difusional (DC – diffusion controlled): o soluto de acesso livre ou o que recobria a superfície das partículas se esgotou. Assim, o processo de extração é controlado pela difusão do solvente para o interior das partículas e da difusão do conjunto soluto-solvente para a superfície das partículas.

Para a modelagem da extração em condições supercríticas, é necessário obter a cinética da extração, as três etapas da extração estão demonstradas na curva da Figura 2.

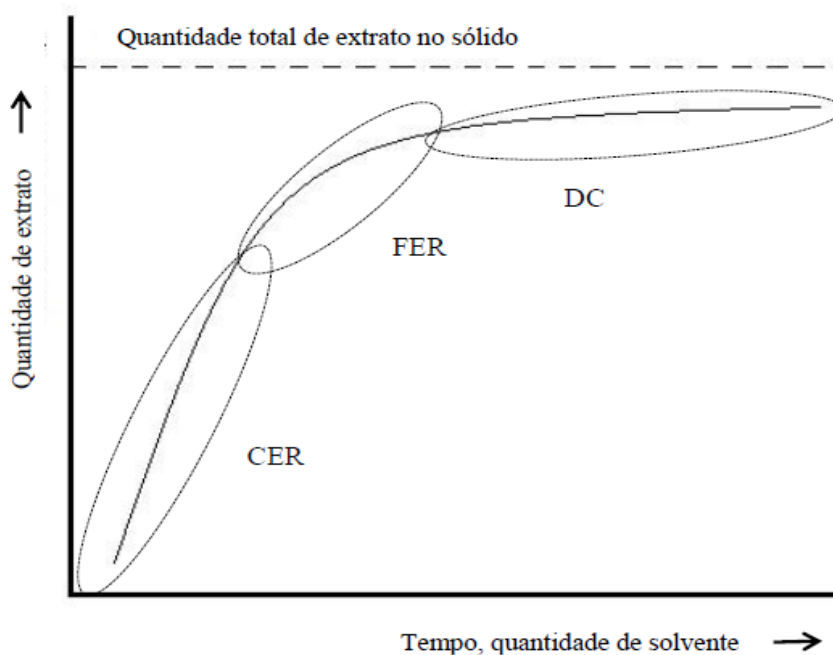


Figura 2 – Curva de extração do processo de SFE com suas etapas: taxa de extração constante (CER); taxa de extração decrescente (FER); período difusional (DC). Adaptado de Brunner (1994).

3.1 MODELO DE SOVOVÁ (1994)

Sovová (1994) propôs um modelo geral de extração de óleos em matrizes vegetais em processos de extração em condições supercríticas. Este modelo considera que o fluido supercrítico escoia axialmente através do extrator, que tem forma cilíndrica. Nas equações de balanço de massa, o autor despreza os termos de dispersão nas fases sólidas e líquidas e a variação com o tempo, por levar em conta que estes mecanismos pouco influenciam quando comparados à convecção na fase fluida. Desta forma, as equações de balanço de massa para as duas fases se tornam:

$$v_z \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{J(X,Y)}{\varepsilon} \quad (\text{fase fluida}) \quad (1)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = - \frac{J(X,Y)}{(1-\varepsilon)} \frac{\rho}{\rho_s} \quad (\text{fase sólida}) \quad (2)$$

Os termos de transferência de massa interfacial são interpretados da seguinte forma:

$$J(X,Y) = k_{YA}(Y^* - Y) \quad \text{para } X > X_k \quad (3)$$

$$J(X,Y) = k_{XA}X(1 - \frac{Y}{Y^*}) \quad \text{para } X \leq X_k \quad (4)$$

$$k_{YA} = k_f a_0 \quad (5)$$

$$k_{XA} = k_s a_0 \quad (6)$$

em que: k_{YA} é o coeficiente de transferência de massa volumétrico na fase fluida; k_{XA} é o coeficiente de transferência de massa volumétrico da fase sólida; X_k é a concentração de soluto no interior das partículas; Y^* é a solubilidade do soluto na fase fluida; k_f é o coeficiente convectivo de transferência de massa na fase fluida; k_s é o coeficiente de transferência de massa do soluto na fase sólida; a_0 é a área específica da partícula sólida.

Considerando que as partículas do leito são esféricas, a área superficial específica por volume pode ser expressa pela Equação 7.

$$a_0 = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_p} \quad (7)$$

em que d_p é o diâmetro da partícula.

Sovová (1994) considerou que na entrada do extrator, o solvente está livre do soluto e que o tamanho das partículas e a distribuição inicial de soluto são constantes. Uma hipótese usada é que parte do soluto está diretamente exposto para o solvente, por conta da etapa de preparo da amostra que consiste no rompimento das paredes celulares pelo processo de trituração. Desta forma, o soluto de fácil acesso cobriria toda a superfície das partículas e a outra parte do soluto estaria no interior das células intactas.

Assim, utilizando estas considerações, o processo de extração pode ser dividido em três etapas: a primeira é controlada pela convecção na fase fluida, com taxa constante de extração, onde o soluto de fácil acesso é removido; na segunda etapa tanto convecção e difusão são importantes; e a terceira etapa, agora controlada pela difusão na fase sólida, onde o soluto restante se encontra no interior das células intactas. Baseado nestas informações, Sovová (1994) resolveu as equações de balanço de massa para ambas as fases sólida e fluida, e representa as OECs pelas seguintes equações:

$$m_E(z = H_p, t) = Q_{CO_2} Y^* [1 - e^{-Z}] t \quad \text{para } t \leq t_{CER} \quad (8)$$

$$m_E(z = H_p, t) = Q_{CO_2} Y^* [t - t_{CER} e^{(Z_w - Z)}] t \quad \text{para } t_{CER} \leq t < t_{FER} \quad (9)$$

$$m_E(z = H_p, t) = m_{SI} \left\{ X_0 - \frac{Y^*}{W} \ln \left[1 + \left[e^{\frac{W X_0}{Y^*}} - 1 \right] e^{\left[\frac{W Q_{CO_2}}{m_{SI}} (t_{CER} - t) \right]} \left(\frac{X_p}{X_0} \right) \right] \right\} \quad (10)$$

para $t \geq t_{FER}$

sendo:

$$Z = \frac{m_{SI} k_{YA} \rho}{Q_{CO_2} (1-\varepsilon) \rho_s} \quad (11)$$

$$W = \frac{m_{SI} k_{XA}}{Q_{CO_2} (1-\varepsilon)} \quad (12)$$

$$Z_w = \frac{ZY^*}{WX_0} \ln \left\{ \frac{X_0 e^{\left[\frac{WQ_{CO_2}}{m_{SI}} (t_{CER} - t) \right]} - X_k}{X_0 - X_k} \right\} \quad (13)$$

$$t_{CER} = \frac{m_{SI} X_p}{Y^* Z Q_{CO_2}} \quad (14)$$

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{m_{SI}}{WQ_{CO_2}} \ln \left[\frac{X_k + X_p e^{\left[\frac{WX_0}{Y^*} \right]}}{X_0} \right] \quad (15)$$

Em que: m_E é a massa de extrato; H_p é o comprimento do leito de partículas; Q_{CO_2} é a vazão de solvente; t_{CER} é o período de taxa constante; t_{FER} é o período de taxa de extração decrescente; X_p é a concentração de soluto de fácil acesso; X_0 é o rendimento global da SFE; e m_{SI} é a massa do material não extraível.

Uma grande vantagem deste modelo é a possibilidade de calcular os coeficientes de transferência de massa das fases fluida e sólida. Estes parâmetros são fundamentais quando se deseja obter mais informações acerca da cinética de extração, tal como simulações em condições não estudadas.

Muitos trabalhos têm usado este modelo para o ajuste de suas curvas de extrações obtendo resultados interessantes, dentre estes: Yener et al. (2005) que estudou a extração de óleo da semente de damasco; Martínez et al. (2007) ajustaram suas curvas de extração de óleo de raiz de vetiver e cravo; Huang et al. (2011) usaram o modelo, que se ajustou bem no processo de extração de Baizhu, para o cálculo do coeficiente de transferência de massa.

Este modelo foi revisado por Sovová em 2005, que adicionou algumas considerações. Nas equações de balanço de massa, a variação de concentração do soluto na fase fluida com o tempo não foi desprezada e houve uma mudança no termo de transferência de massa interfacial. A complexidade do modelo teve um aumento considerável.

3.2 MODELO DE REVERCHON (1996)

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

Por esta razão é desprezada a resistência externa à transferência de massa na construção desse modelo. O modelo matemático foi desenvolvido baseado na hipótese de que o fluxo e a densidade do solvente são constantes ao longo do leito, a dispersão axial é desprezível e o óleo essencial é considerado um composto pseudo-puro. O balanço de massa sobre um volume de controle infinitesimal do extrator pode ser escrito como um sistema de duas equações diferenciais parciais. A Equação (16) representa o balanço de massa do extrato na fase fluida e a Equação (17) representa o balanço de massa do extrato na fase sólida.

Balanço de massa do extrato na fase fluida:

$$uV \frac{\partial C_f}{\partial h} + (1 - \varepsilon)V \frac{\partial C_s}{\partial t} + \varepsilon V \frac{\partial C_f}{\partial t} = 0 \quad (16)$$

Balanço de massa do extrato na fase sólida:

$$V(1 - \varepsilon) \frac{\partial C_s}{\partial t} = -A_p K(C_s - C_s^*) \quad (17)$$

As condições iniciais (ci) e condições de contorno (cc) são apresentadas abaixo, Equação (18) e (19):

$$ci:t=0, C_f = 0 \text{ e } C_s = C_{so} \quad (18)$$

$$cc: h = 0, C_f(0,t) = 0 \quad (19)$$

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

Os balanços de massa do extrato para a fase fluida e para a fase sólida podem ser resolvidos se a relação de equilíbrio para C_s^* for conhecida. Uma relação linear é utilizada com base em um grande número de dados experimentais de equilíbrio de fase (REVERCHON, 1996), Equação (20):

$$C_f = K_p C_s^* \quad (20)$$

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

Rearranjando a Equação (17) tem-se Equação (21):

$$\left[\frac{V(1-\varepsilon)}{A_p K} \right] \frac{\partial C_s}{\partial t} = -(C_s - C_s^*) \quad (21)$$

O grupo $\left[\frac{V(1-\varepsilon)}{A_p K} \right]$ depende da geometria da partícula através do termo $A_p K$, e a porosidade é supostamente constante ao longo do leito. Este grupo é dimensionalmente igual a $'S^{+1}'$.

Pode-se, então, definir, Equação (22):

$$t_i = \left[\frac{V(1-\varepsilon)}{A_p K} \right] \quad (22)$$

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

Logo pode-se escrever a Equação (21) como Equação (23):

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -\frac{1}{t_i} (C_s - C_s^*) \quad (23)$$

VILLERMAUX (1987) mostrou uma equivalência entre o tempo de difusão interna e o coeficiente de difusão interna D_i para diferentes geometrias de partícula. Propondo a seguinte relação, conforme descrita na Equação (24):

$$t_i = \mu \frac{l^2}{D_i} \quad (24)$$

Sendo, a Equação (25):

$$l = \frac{V_p}{A_p} \quad (25)$$

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

Para resolver os balanços de massa o leito do extrator é dividido em n estágios. As composições da fase sólida e da fase fluida são consideradas uniformes em cada estágio. Desta forma pode-se escrever as Equações (16) e (22) como um sistema de $2n$ equações diferenciais ordinárias, Equação (26) e Equação (27):

$$\frac{W}{\rho} (C_{fn} - C_{fn-1}) + (1 - \varepsilon) \frac{V}{n} \frac{dC_{sn}}{dt} + \varepsilon \frac{V}{n} \frac{dC_{fn}}{dt} = 0 \quad (26)$$

$$\frac{dC_{sn}}{dt} = -\frac{1}{t_i} (C_{sn} - C_{sn}^*) \quad (27)$$

Onde as condições iniciais são escritas como, Equação (28):

$$ci: t = 0, C_{sn} = C_{sn}^* \text{ e } C_{fn} = 0 \quad (28)$$

sendo que C_{fn} é a concentração de extrato na fase fluida no estágio n (kg/m^3), C_{sn} é a concentração de extrato na fase sólida no estágio n (kg/m^3), C_{sn}^* é a concentração de equilíbrio do extrato na interface sólido-fluido no estágio n (kg/m^3) e W é a vazão mássica de solvente (kg/s).

Quanto maior o número de estágios (n), melhor serão representadas as Equações diferenciais parciais (16) e (22) pelas Equações diferenciais ordinárias (26 e 27).

No caso em que se utiliza $n = 1$, assume-se que todo o leito possui a mesma concentração de óleo nas fases sólida e fluida, isto porque, não ocorreu uma variação significativa dos resultados quando utilizou-se de valores diferentes de um (01). Esta é uma

simplificação utilizada na representação dos processos de extração supercrítica (REVERCHON, 1996).

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

$$K_p = \frac{K_m \rho}{\rho_s} \quad (29)$$

3.3 MODELO DE SOVOVÁ (2005)

Este modelo baseia-se em balanços de massa no leito da extração. Ele considera que o material extraível está contido numa estrutura esférica, com células rompidas em uma camada externa e células intactas no interior, sendo r a eficiência da moagem (fator das células quebradas). O soluto é assumido como sendo homogeneamente distribuído no sólido não tratado. O soluto facilmente acessível a partir das células rompidas é transferido diretamente para a fase fluida do solvente, enquanto o soluto a partir de células intactas, primeiramente é transferido para as células rompidas e, em seguida, para a fase fluida. Isto faz com que as curvas da extração (e_{esp} em função de q) tenham duas etapas, cada uma correspondendo a uma transferência de massa mencionada anteriormente.

Sovová (2005) assumiu que o equilíbrio entre o solvente e o soluto no interior das células lisadas é estabelecido durante a pressurização do extrator, ou seja, antes do solvente sair do extrator. Por outro lado, assume-se que a concentração nas células intactas permanece inalterada e igual à concentração do material não tratado, até o início da extração.

Sovová (2005) levou em conta vários tipos de padrões de fluxo e matrizes vegetais, o que leva à descrição de diversas situações em seu modelo. Particularmente, quando uma

interação matriz-soluto existe, o soluto não satura a fase fluida. Em seguida, aparece uma transição suave entre a primeira parte da curva de extração e a sua extremidade.

Neste modelo de equilíbrio, o e_{cal} é relacionado com o parâmetro q de acordo com a Equação 30 para a primeira parte da curva e a Equação 31 para a segunda parte.

$$e_{cal} = q \frac{Kx_u}{1+K(\gamma/r)} = qy_0 \quad \text{para } 0 \leq q \leq q_c \quad (30)$$

$$e_{cal} = x_u[1 - C_1 \exp(-C_2 q)] \quad \text{para } q > q_c \quad (31)$$

Nestas equações, K é o coeficiente de partição, x_u é a concentração no sólido não tratado (kg de soluto/kg de sólido insolúvel), r é a eficiência da moagem, γ é a razão solvente - matriz no leite (razão solvente por sólido insolúvel), y_0 é a chamada “solubilidade do óleo” ou “solubilidade operacional” no CO₂ supercrítico e é o declive da parte inicial da curva quando e_{esp} em função de q é plotada, q_c é a quantidade relativa do solvente que passa quando todo o soluto das células quebradas foi extraído, e C_1 e C_2 são parâmetros de ajuste. K , γ e r são obtidos simultaneamente com o ajuste do processo. Outras propriedades necessárias para a aplicação do modelo são a porosidade do leite, ε , calculada com a Equação 18, a densidade aparente do leite, do sólido e do fluido, ρ_l , ρ_s , ρ_f , respectivamente.

$$\varepsilon = \frac{1-\rho_l}{\rho_s} \quad (32)$$

Segundo o modelo de Sovová (2005), o rendimento global Re (%) da extração do óleo essencial com fluido supercrítico, é calculado segundo a Equação 33, o rendimento experimental de cada fração, e_{exp} , segundo a Equação 34 e a quantidade de solvente, q , através da Equação 35.

$$R_e = \frac{\text{massa de soluto}}{\text{massa de planta seca}} * 100 \quad (33)$$

$$e_{exp} = \frac{E}{N_m} \quad (34)$$

$$q = \frac{Q_t}{N_m} \quad (35)$$

sendo: E a quantidade de extrato (kg), N_m , a carga sólida insolúvel (kg), Q a taxa de fluxo do solvente (kg/s) e t, o tempo de extração (s). A taxa de sólido insolúvel, N_m , foi calculada com as Equações 36 e 37.

$$N_m = (1 - c_u)M \quad (36)$$

$$c_u = \frac{x_u}{1+x_u} \quad (37)$$

em que: c_u sendo o teor de soluto no sólido não tratado (kg de soluto /kg de sólido), M, a carga sólida no extrator (kg) e x_u , a concentração no sólido não tratado (kg de soluto/kg de sólido insolúvel).

O coeficiente de transferência de massa da parte sólida, k_s com a área superficial específica por volume do leito de extração, a_s , são calculadas utilizando as equações 38 e 39.

$$k_s a_s = \frac{(1-r)(1-e)Qc_2}{N_m \left[1 - \left(\frac{(1-r)c_2}{K} \right) \right]} \quad (38)$$

$$k_s a_0 = \frac{k_s a_s}{(1-r)} \quad (39)$$

3.4 CURVAS DE EXTRAÇÃO

3.4.1 SOVOVÁ (1994)

MODELAGEM MATEMÁTICA E OBTENÇÃO DA CURVA CINÉTICA PARA A EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DA *PIMPINELLA ANISUM L. E*

Tabela 2 – Parâmetros de entrada do modelo de Sovová (1994).

$Q_{CO_2}(g/s)$	0,181
ϵ	0,473
$\rho_s(g/cm^3)$	0,950
$\overline{D_p}(m)$	0,00114
$a_0(m^{-1})$	5263,158
$\rho_{CO_2}^1(g/cm^3)$	0,3979
$\rho_{CO_2}^2(g/cm^3)$	0,2827
$\rho_{CO_2}^3(g/cm^3)$	0,224
$\rho_{CO_2}^4(g/cm^3)$	0,588
$\rho_{CO_2}^5(g/cm^3)$	0,442
$\rho_{CO_2}^6(g/cm^3)$	0,288
$\rho_{CO_2}^7(g/cm^3)$	0,650
$\rho_{CO_2}^8(g/cm^3)$	0,561
$\rho_{CO_2}^9(g/cm^3)$	0,372

1) 35°C/80 bar; 2) 40°C/80 bar; 3) 50°C/80 bar 4) 35°C/90 bar 5) 40°C/90 bar 6) 50°C/90 bar
7) 35°C/100 bar 8) 40°C/100 bar 9) 50°C/100 bar.

As curvas cinéticas experimentais de extração do óleo da *Pimpinella Anisum L E* com o ajuste do modelo de Sovová (1994) estão apresentadas na Figura 3:

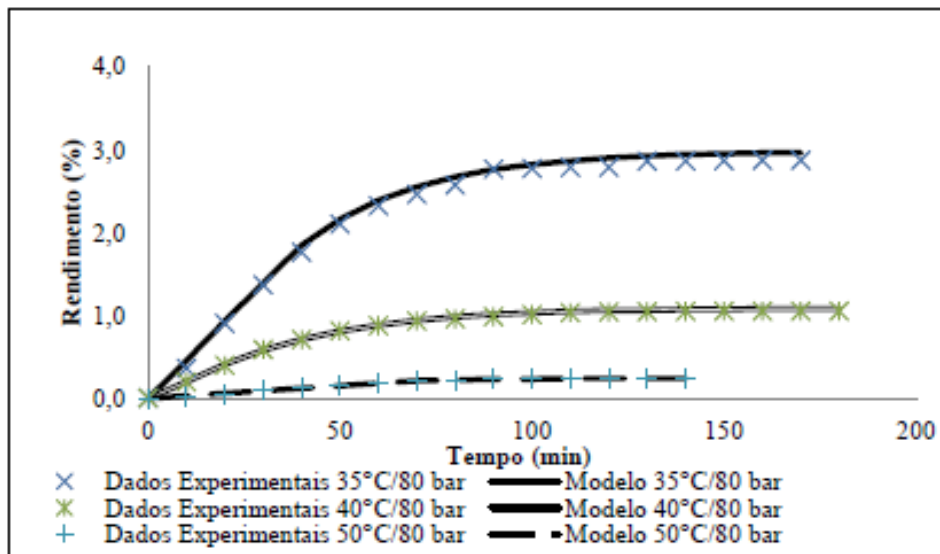


Figura 3 – Dados experimentais vs simulado nas condições a pressão de 80 bar e temperaturas de 35°C, 40°C e 50°C.

Tabela 3 - Parâmetros estimados e coeficientes de transferência de massa para a pressão de 80 bar e temperaturas de 35°C, 40°C e 50°C.

80 bar						
	x_k	Z	W	y_r	$k_f(\text{m/s})$	$k_s(\text{m/s})$
35°C	0,011	0,195	0,450	0,035	$5,61 \times 10^{-8}$	$5,44 \times 10^{-8}$
40°C	0,00879	0,368	0,460	0,00867	$1,49 \times 10^{-7}$	$5,56 \times 10^{-8}$
50°C	0,000354	0,412	0,248	0,00123	$2,11 \times 10^{-7}$	$2,99 \times 10^{-8}$

3.4.2 REVERCHON (1996)

MODELAGEM MATEMÁTICA E OBTENÇÃO DA CURVA CINÉTICA PARA A EXTRAÇÃO DO HON-SHO

Tabela 4: Dados experimentais da Extração no tempo de 2h

PARÂMETROS	HON-SHO
Temperatura de extração	50°C
Diâmetro médio das partículas	0,09 mm
Vazão de CO ₂	2,0 mL min ⁻¹
Pressão da extração	90 bar
Massa de planta	3,5246 g
Altura do leito de extração	81 mm
Volume de planta no leito de extração	3,798 cm ³
Massa Específica da planta	0,928 g cm ⁻³
Porosidade do leito	0,495

As curvas cinéticas experimentais de extração do óleo do Hon-sho com o ajuste do modelo de Reverchon (1996) estão apresentadas na Figura 4:

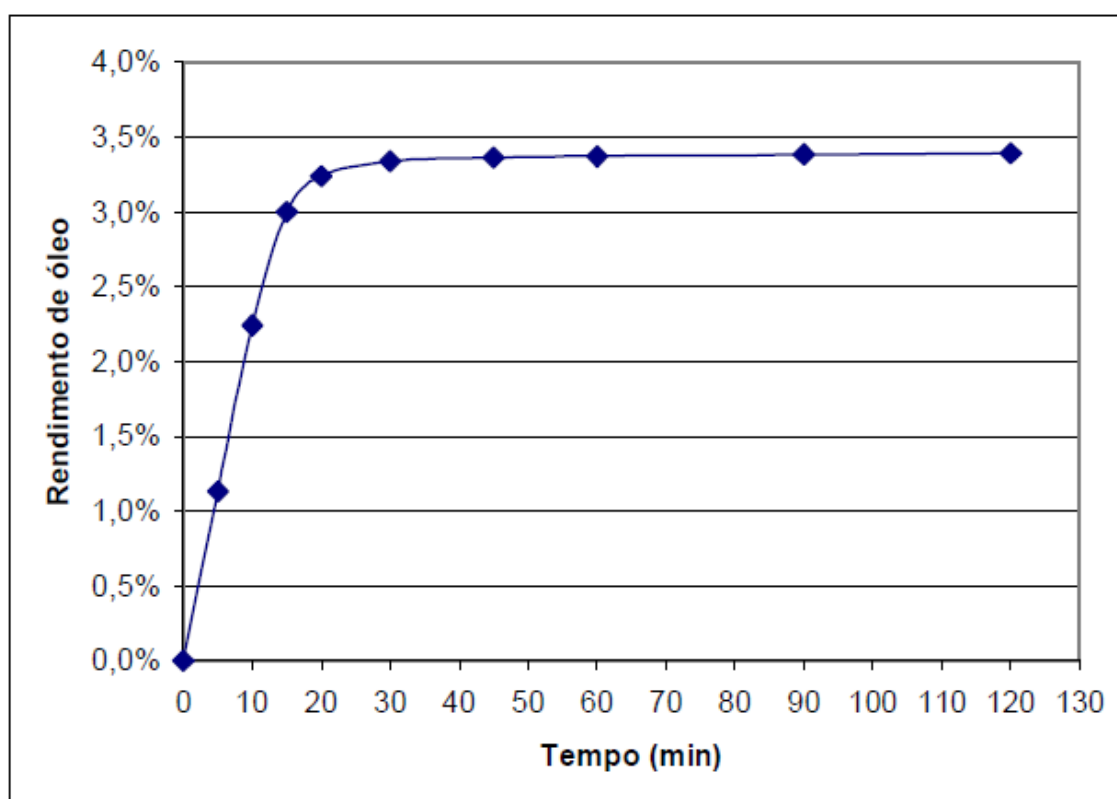


Figura 4 : Curva de Extração do Hon sho

3.4.3 SOVOVÁ (2005)

MODELAGEM MATEMÁTICA E OBTENÇÃO DA CURVA CINÉTICA PARA A EXTRAÇÃO DA *DRIMYS ANGUSTIFOLIA* MIERS

Em que: O diâmetro médio de Sauter determinado foi de (294 μm). Solventes químicos utilizados: etanol absoluto (grau HPLC, JT.Baker) e dióxido de carbono (Oxilar, 99.95 %). Para a obtenção dos extratos de DAM foi utilizado um cilindro de extração com volume interno de 0,010 L ($0,010 \times 10^{-3} \text{ m}^3$). Nas extrações foram utilizadas em média 0,004 kg de matriz vegetal. A densidade aparente do leito foi mantida constante (356 kg/m^3). O leito sólido da matriz vegetal ocupou cerca de 96% do volume total do extrator. O tempo total de extração foi de 80 min e a vazão de CO_2 foi mantida constante durante todas as extrações em $5.0 \times 10^{-4} \text{ kg/s}$ (± 0.1).

As curvas cinéticas de extração de óleo da DAM foram ajustadas usando o modelo proposto por Sovová (2005).

Tabela 5: Condições operacionais

Índice	Pressão [bar]	Temperatura [K]
1	80	312,15
2	165	312,15
3	250	312,15

Tabela 6: Rendimento da Extração em diferentes condições operacionais

Pressão [bar]	Temperatura [K]	Rendimento %
80	312,15	1,900
165	312,15	2,670
250	312,15	2,830

Tabela 7: Valores dos parâmetros obtidos pelo modelo de Sovová (2005)

Condições Experimentais	x_u	y_0	γ	r	K	$ksa0$	q_c	$C1$	$C2$	$RSMD^2$
80bar/312,15K	0,0291	0,00024	1,8115	0,3094	0,0084	0,0002	36,7816	0,7624	0,0027	0,0018
165bar/312,15K	0,0291	0,00030	5,0560	0,3098	0,0122	0,0011	29,6355	0,9198	0,0097	0,0059
250bar/312,15K	0,0291	0,00086	5,5310	0,3096	0,0459	0,0045	10,4933	1,0290	0,0380	0,0029

As curvas cinéticas experimentais de extração do óleo da DAM com o ajuste do modelo de Sovová (2005) estão apresentadas na Figura 5:

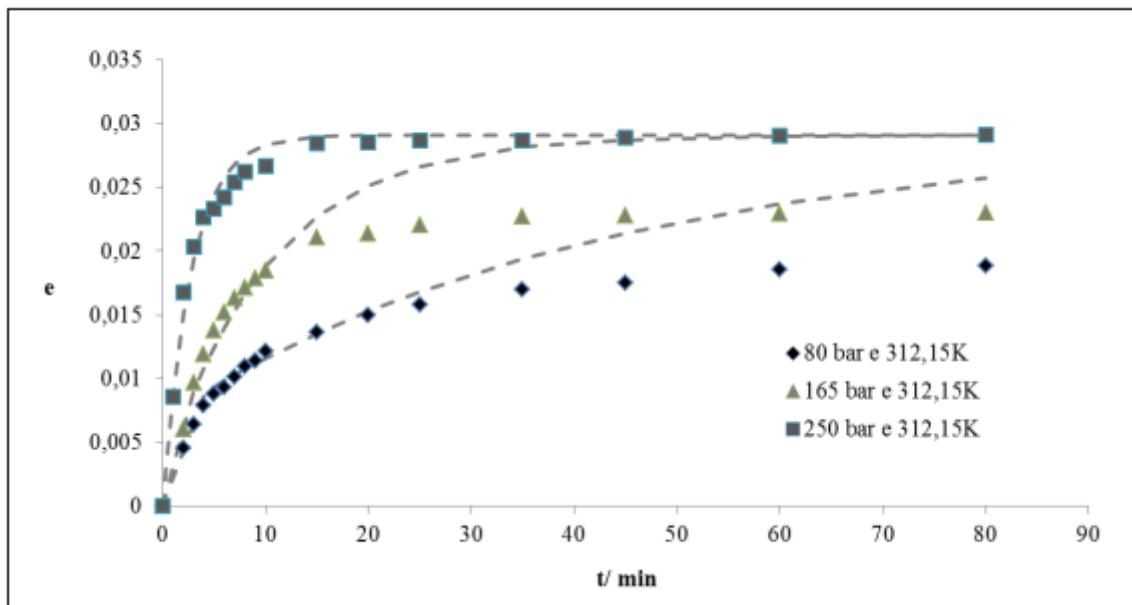


Figura 5 – Curva do rendimento experimental de cada fração, e_{esp} x tempo em minutos. Influência da pressão do CO₂ supercrítico na extração de óleo da DAM.

3.5 OUTROS MODELOS

Na literatura é possível encontrar uma série de outros modelos que descrevem o processo de extração em condições supercríticas. Estes modelos, levam em conta as considerações dos mecanismos envolvidos nos processos. Goto et al. (1996) basearam-se no mecanismo de encolhimento de núcleo para as suas simplificações dos balanços de massa. Essa consideração leva em conta que uma vez que a concentração do soluto é maior que a solubilidade do solvente, existe uma fronteira nítida entre a parte externa e interna das partículas. O núcleo da parte interna diminui com o avanço da extração.

O modelo de Fiori et al. (2009) leva em conta tanto o processo de encolhimento de núcleo como também a definição de soluto livre através da relação de células rompidas e intactas.

Lucas et al. (2007) propuseram um simples modelo de dois parâmetros para processos de transferência de massa em EFS com matrizes sólidas. Os autores se basearam na etapa de equilíbrio e na transferência de massa do volume da fase fluida para a superfície do sólido. Para

seus dados experimentais o modelo mostrou-se bastante versátil e com boa acurácia, embora sua complexidade elevada.

4. CONCLUSÃO

Modelos matemáticos para extração de óleos com o uso de solventes em condições supercríticas têm recebido especial atenção nos últimos anos, com diversos trabalhos apresentados na literatura. A modelagem apresenta-se como uma oportunidade de generalizar os resultados experimentais obtidos e até mesmo prever e simular condições diferentes daquelas utilizadas experimentalmente. Os modelos têm sido desenvolvidos não apenas como instrumentos matemáticos, mas também para representar os fenômenos implicados na extração em condições supercríticas, baseados na estrutura da matriz sólida, na localização do material a ser extraído, nas interações entre soluto-solvente e nas observações experimentais. Há vários modelos disponíveis na literatura para a extração supercrítica, sendo que o mais utilizado no estudo de processo foi introduzido por Sovová, por poder ser aplicado em diversos tipos de matriz vegetal contendo diferentes tipos de soluto, como por exemplo, os lipídios ou óleos essenciais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRUNNER, G. Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation. Ed. Steinkopff Darmstadt Springer New York, 1994.

CASSEL, E.; VARGAS, R.; BRUN, G. Fundamentos de tecnologia de productos fitoterapéuticos. Processos de extração supercrítica aplicados a produtos naturais. Porto Alegre, 2008, 2ª Edição.

DALMOLIN, I. et al. Chemical characterization and phase behavior of grape seed oil in compressed carbon dioxide and ethanol as co-solvent. The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 42, p. 797-801, 2010.

DIAZ, M.S., BRIGNOLE, E.A., Modeling and optimization of supercritical fluid processes, Journal of Supercritical Fluids, 47, 611–618, 2009.

FIORI, L.; BASSO, D.; COSTA, P. Supercritical extraction kinetics of seed oil: A new model bridging the 'broken and intact cells' and the 'shrinking-core' models. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 48, n. 2, p. 131-138, 2009.

GARCIA-SALAS, P. et al. Phenolic-compound-extraction systems for fruit and vegetable samples. *Molecules*, Switzerland, v. 15, p. 8813-8826, 2010.

GOTO, M.; ROY, B. C.; HIROSE, T. Shrinking-core leaching model for supercritical-fluid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 9, n. 2, p. 128-133, 1996.

HUANG, Z.; SHI, X.; JIANG, W. Theoretical models for supercritical fluid extraction. *Journal of Chromatography A*, v. 1250, n. 0, p. 2-26, 2012.

LAROZE, L. E. et al. Extraction of antioxidants from several berries pressing wastes using conventional and supercritical solvents. *European Food Research and Technology*, Heidelberg, v. 231, p. 669-667, 2010.

LUCAS, S.; CALVO, M. P.; GARCIA-SERNA, J.; PALENCIA, C.; COCERO, M. J. Twoparameter model for mass transfer processes between solid matrixes and supercritical fluids: Analytical solution. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 41, n. 2, p. 257-266, 2007.

MARTÍNEZ, J.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of Clove and Vetiver Oils with Supercritical Carbon Dioxide: Modeling and Simulation. *The Open Chemical Engineering Journal*, v. 1, p. 1-7, 2007.

MAUL, A.; WASICKY, R. e BACCHI, E., Extração por fluido supercrítico, *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org.ez94.periodicos.capes.gov.br/10.1590/S0102-695X1996000200006>>. Acesso em: 17 Abr. 2017.

MEIRELES, M.; ZAHEDI, G.; HATAMI, T., Mathematical modeling of supercritical fluid extraction for obtaining extracts from vetiver root, *Journal of Supercritical Fluids*, 49, 23-31, 2009.

MEZZOMO, N.; MARTÍNEZ, J.; FERREIRA, S. R. S. Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus pérsica*) almond oil: Kinetics, mathematical modeling and scale-up. *Journal of Supercritical Fluids*, New York, v. 51, p. 10-16, 2009.

MHEMDI, H. et al. A supercritical tuneable process for the selective extraction of fats and essential oil from coriander seeds. *Journal of Food Engineering*, Essex, v. 105, p. 609 – 616, 2011.

MOLYNEUX, R. J.; COLEGATE, S. M. (Eds). *Bioactive Natural Products: Detection, Isolation. And Structural Determination*. 2 th Ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.

PERRUT, M. Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and Economic Issues, *Industrial Engineering Chemitry Research*, 2000, 39, 4531-4535. Disponível em: <<http://dx.doi.org.ez94.periodicos.capes.gov.br/10.1021/ie000211c>>. Acesso em: 03 Abr. 2017.

POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M. (Eds). *Antioxidants in food: Practical applications*. Boca Raton: CRC Press, 2001. 380p.

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

REVERCHON, E.; DE MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, *Journal of Supercritical Fluids*, New York, v. 38, p. 146-166, 2006.

REVERCHON, E.; DONSI, G.; SESTI, O. Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Washington, v. 32, p. 2721-2726, 1993.

SAHENA, F. et al. Application of supercritical CO₂ in lipid extraction – A review. *Journal of Food Engineering*, Essex, v 95, p 240 – 253, 2009.

SAMUELSSON, G. *Drugs of Natural Origin: A Textbook of Pharmacognosy*, Stockholm, Swedish Pharmaceutical Press, 1999. 551p.

SERAFINI, L. A., BARROS, N.M., AZEVEDO, J.L., *Biotechnologia na agricultura e na agroindústria*, Livraria e editora Agropecuária, 2001, Guaíba, RS.

SERRA, A. T. et al. Processing cherries (*Prunus avium*) using supercritical fluid technology. Part 1: recovery of extract fractions rich in bioactive compounds. *Journal of Supercritical Fluids*, New York, v.55, p. 184-191, 2010.

SIMÕES, C. M. O., GOSMANN, G., SCHENKEL, E.P. *Farmacognosia: da planta ao medicamento*. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 1999. 821 p.

SOVOVÁ, H. Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural production and extration curve evaluation. *Jounal of Supercritical Fluids*, New York, v. 33, p 35-52, 2005.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂-I. Modelling of extraction curves, *Chemical Engineering Science*, v. 49, p. 409-414, 1994.

SPIRO, M.; KANDIAH, M. and W. PRICE, *Int. J. Food Sci* 25, 157–167 (1990).

TAYLOR, L. T., *Supercritical Fluid Extraction*, Wiley-Interscience publication, 1996.181 p.

VILLERMAUX, J. “Chemical Engineering Approach to Dynamic Modelling of Linear Chromatography”. *J. Chromatog.*, 11, 1987, p11.

WOLFFENBÜTTEL, A. N. *Base da química dos óleos essenciais e aromaterapia: abordagem técnica e científica*. São Paulo: Roca, 2010. pg. 1-2.

YENER, M. E.; OZKAL, S. G.; BAYINDIRLI, L. Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 35, n. 2, p. 119-127, Sep 2005.

ZIZOVIC, I. Supercritical carbono dioxide extraction of essential oils from plants with secretory ducts: Mathematical modelling on the micro-scale. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 39, p. 338-346, 2007.