



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**JOÃO FERNANDO ALVES COSTA**

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA NATUREZA DA MATRIZ SÓLIDA SOBRE A  
EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEOS VEGETAIS**

Belém-Pará

2013

**JOÃO FERNANDO ALVES COSTA**

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA NATUREZA DA MATRIZ SÓLIDA SOBRE A  
EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEOS VEGETAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos

ORIENTADOR: Prof. Dr. Luiz Ferreira de França

Belém-Pará

2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFPA

---

Costa, João Fernando Alves, 1984-

Avaliação da influência da natureza da matriz sólida sobre a extração supercrítica de óleos vegetais / João Fernando Alves Costa. - 2013.

Orientador: Luiz Ferreira de França.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2013.

1. Extração com fluidos supercríticos. 2. Extração por solventes. 3. Óleos vegetais. 4. Modelos matemáticos. I. Título.

CDD 22. ed. 660.284248

---

**JOÃO FERNANDO ALVES COSTA**

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA NATUREZA DA MATRIZ SÓLIDA SOBRE A  
EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEOS VEGETAIS**

DATA DA AVALIAÇÃO: 10 / 05 / 2013

CONCEITO: APROVADO

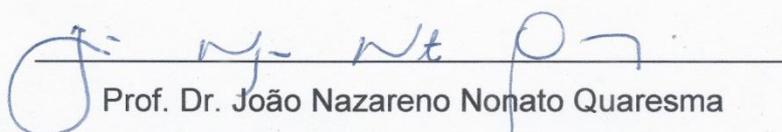
**BANCA EXAMINADORA**



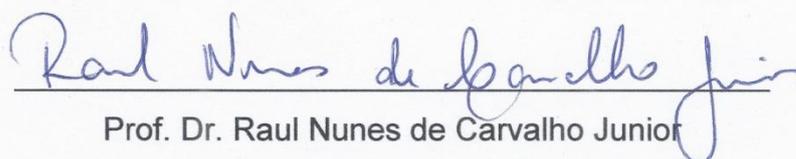
Prof. Dr. Luiz Ferreira de França  
(PPGEQ/ITEC/UFPA – Orientador)



Prof. Dr. Gerson Luiz Vieira Coelho  
(DEQ/IT/UFRRJ – Membro Titular Externo)



Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma  
(PPGEQ/ITEC/UFPA – Membro Titular)



Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior  
(FACET/UFPA – Membro Titular)

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Nadia Cristina Fernandes Correa  
(PPGCTA/ITEC/UFPA – Suplente)

Dedico este trabalho a Deus que sempre me guiou, ao meu pai, João Cancio pelo amor, apoio e incentivo durante a minha vida. Ao meu amor Lúcia Alves por todo amor, compreensão e carinho transmitidos durante a minha caminhada. Este trabalho é para vocês que estão sempre ao meu lado em meus desafios.

## AGRADECIMENTOS

A **DEUS** pelo cuidado e pela vida.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, **Professor Dr. Luiz Ferreira de França**, quem me concedeu a oportunidade de conhecer a Tecnologia dos Fluidos Supercríticos e permitiu que este trabalho pudesse ser realizado. Obrigado pela paciência e apoio, pelas inúmeras instruções e ensinamentos ao longo destes dois anos e pelas oportunidades que contribuíram para meu desenvolvimento profissional.

A **Professora Dr<sup>a</sup>. Nadia Cristina Fernandes Correa**, pelo papel de co-orientadora e principalmente pelos conselhos e orientações dados neste trabalho. Obrigado também pelas discussões frutíferas e sugestões. Sua contribuição no desenvolvimento deste trabalho foi essencial.

Ao **CNPq**, pela bolsa de mestrado que possibilitaram a execução do presente trabalho.

Ao **Meu Amor a Engenheira de Alimentos Lúcia Alves**, pelo companheirismo e parceria no que diz respeito a este trabalho. Obrigado também pelo apoio técnico e científico e também pela ajuda na correção desta dissertação. Obrigado principalmente pelo seu amor, que foi de essencial importância durante a minha caminhada e nestes dois anos de trabalho.

Ao **Professor Dr. Antonio Manuel da Cruz Rodrigues** por gentilmente ter cedido seu laboratório para a realização de algumas análises deste trabalho.

Aos professores: **Dr. João Nazareno Nonato Quaresma** e **Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior**, por aceitarem o convite como membros desta banca. Os quais contribuíram com suas sugestões para correção deste trabalho.

Ao **Professor Dr. Gerson Luiz Vieira Coelho** por aceitar o convite como membro externo para a avaliação deste trabalho.

Ao Professor **Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado** por sua contribuição no entendimento do manual de manutenção do compressor da unidade de extração supercrítica no que diz respeito a compreensão da língua alemã.

Aos meus colegas de laboratório **Washington Brito, Ednie Amorim, Bruno Valle, Thiago Melo, Erik Santos e Adriano Marçal** que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao **Engenheiro de Alimentos Anderson Mathias**, pela sua ajuda nas soluções de problemas operacionais referente ao processo de extração.

**A todos que me ajudaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.**

**Engenheiro Químico João Fernando Alves Costa.**

“Alguns homens vêem as coisas como elas são e perguntam: Por quê? Eu sonho com as coisas que nunca existiram e pergunto: Porque não?”

George Bernard Shaw

## RESUMO

A extração de substâncias de substratos sólidos tanto a baixas como a altas pressões envolve pelo menos duas fases, uma sólida e outra fluida. O conteúdo de soluto em cada fase é expresso em termos do volume da fase e/ou do volume do solvente. Então para modelar a transferência de massa interfacial, é necessário um coeficiente de partição. Em geral a forma mais simples para tratar o problema é modelar as fases separadamente. O mecanismo de transferência de massa predominante pode variar de sistema para sistema. Para alguns substratos a maior resistência pode estar na fase sólida e para outros ela está na fase fluida. Como na interface as concentrações referentes a cada fase são representadas por grandezas diferentes, as fases têm de ser modeladas separadamente. No entanto, dependendo do sistema, pode haver um mecanismo de transferência predominando sobre o outro e, muitos efeitos podem ser desprezados para a simplificação do modelo. A utilização de modelos matemáticos mais simples requer uma combinação das variáveis na definição de parâmetros mais abrangentes que possam representar o fenômeno. Neste trabalho as curvas de extração foram ajustadas a um modelo que descreve a transferência de massa interfacial como uma cinética de primeira ordem, tendo a constante da velocidade de extração único parâmetro de ajuste. Propõe-se que este parâmetro de ajuste depende da solubilidade do soluto no solvente supercrítico e das características do substrato sólido. Para isto foram feitos experimentos de extração com babaçu, açaí em pó e polpa de pupunha, usando dióxido de carbono supercrítico nas condições de 20, 25 e 30 MPa a uma temperatura de 50 °C. Os resultados mostraram que os dados experimentais se ajustam bem a um modelo com uma constante característica de cada material, com valores  $4,1983 \times 10^{-5}$  m/kg·s para o babaçu,  $4,2258 \times 10^{-5}$  m/kg·s para a pupunha e  $3,9115 \times 10^{-5}$  m/kg·s para o açaí em pó.

**PALAVRAS-CHAVE:** Extração supercrítica. Cinética de extração. Óleo vegetal. Produtos naturais.

## ABSTRACT

The extraction of substances from solid substrates both low and high pressures involves at least two phases, a solid and another fluid. The content of the solute in each phase is expressed in terms of the volume of phase and / or volume of solvent. Then, by modeling the interfacial mass transfer it requires a partition coefficient. In general, the simplest way to address this problem is to model the phases separately. The mechanism predominant mass transfer can vary from system to system. For some substrates higher resistance may be in the solid phase and for others it is in the fluid phase. As the interface concentrations for each phase are represented by different variable, phases have to be modeled separately. However, depending on the system, there may be a transfer mechanism predominated over the other, and many effects can be discarded for simplification of the model. The utilization of simpler mathematical models requires a combination of variables for definition of parameters that can represent the phenomenon. In this work the extraction curves were fitted to a model which describes the interfacial mass transfer like a first order kinetics, since the constant of the extraction rate is the unique adjustment parameter. It has been proposed that the adjustment parameter depends on the solubility of solute in the supercritical solvent and on the solid substratum characteristics. To avail that, extraction experiments with babaçu, powder açaí and pupunha pulp using super-critic carbon dioxide at 20, 25 and 30 MPa and temperature of 50°C have been carried out. The results showed that the experimental data fit well to a model with a constant characteristic of each material, with values  $4.1983 \times 10^{-5}$  m/kg·s to babaçu,  $4.2258 \times 10^{-5}$  m/kg·s to pupunha pulp, to  $10^{-5}$  m/kg·s to powder açaí.

**KEYWORDS:** Supercritical extraction. Extraction kinetics. Vegetable oil. Natural products.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Gráfico 1</b> - Diagrama P-T para uma substancia pura	22
<b>Gráfico 2</b> - Diagrama P-V para um componente puro	24
<b>Gráfico 3</b> - Diagrama de fases para o CO <sub>2</sub>	25
<b>Fluxograma 1</b> - Diagrama do processo de EFS	27
<b>Gráfico 4</b> - Gráfico esquematizado de Tempo vs. Rendimento de um processo de extração com fluido supercrítico	29
<b>Gráfico 5</b> - Formas típicas das curvas globais de extração	30
<b>Gráfico 6</b> - Viscosidade do dióxido de carbono	35
<b>Gráfico 7</b> - Viscosidade do CO <sub>2</sub> calculada pela equação de AUTUNIN & SAKHABETINOV, 1972	36
<b>Fotografia 1A e 1B</b> - O açazeiro (1A). Detalhe dos cachos e frutos de açai (1B)	47
<b>Fotografia 2A e 2B</b> - Palmeira com cachos e frutos (2A). O formato da pupunha, o fruto inteiro e em corte (2B)	50
<b>Fotografia 3A e 3B</b> - A forma dos cachos com frutos e suas amêndoas (3A). A palmeira do babaçu (3B)	51
<b>Gráfico 8</b> - Curva de EFSC obtida pelo Modelo de SOVOVÁ 1994	57
<b>Fotografia 4</b> - Liofilizador utilizado no pré-tratamento do açai	63
<b>Fotografia 5</b> - Polpa de açai liofilizado	64
<b>Fotografia 6</b> - Amêndoa de babaçu	64
<b>Fotografia 7</b> - Moinho de facas utilizado na moagem da amêndoa de babaçu	65
<b>Fotografia 8</b> - Amêndoa de babaçu moída	65
<b>Fotografia 9</b> - Pupunha despulpada sendo seca em estufa de circulação	66
<b>Fotografia 10</b> - Moinho utilizado na moagem da polpa de pupunha seca	66
<b>Fotografia 11</b> - Polpa de pupunha obtida após moagem	67
<b>Fotografia 12A e 12B</b> - Determinador de lipídeos (5A). Conjunto de extração via Soxhlet (5B)	68
<b>Fluxograma 2</b> - Fluxograma da Unidade de Extração Supercrítica	72
<b>Fotografia 13</b> - Unidade de extração supercrítica do LAOS/UFPA	73
<b>Fluxograma 3</b> - Planta de extração modificada	74

<b>Fotografia 14</b> - Coluna de extração utilizada nos experimentos cinéticos	75
<b>Fotografia 15A, 15B e 15C</b> - Leito fixo formado por polpa de pupunha (15A). açai liofilizado (15B) e amêndoa de babaçu moída (15C)	75
<b>Histograma 1</b> - Distribuição granulométrica das matérias primas	81
<b>Figura 1</b> - Curvas de extração a 30 MPa para o babaçu	85
<b>Figura 2</b> - Curvas de extração a 25 MPa para o babaçu	86
<b>Figura 3</b> - Curvas de extração a 20 MPa para o babaçu	87
<b>Figura 4</b> - Taxa de extração a 30, 25 e 20 MPa para o babaçu	88
<b>Figura 5</b> - Curvas de extração a 30 MPa para a pupunha	89
<b>Figura 6</b> - Curvas de extração a 25 MPa para a pupunha	90
<b>Figura 7</b> - Curvas de extração a 20 MPa para a pupunha	91
<b>Figura 8</b> - Taxa de extração a 30, 25 e 20 MPa para a pupunha	92
<b>Figura 9</b> - Curvas de extração a 30 MPa para o açai	93
<b>Gráfico 10</b> - Curva de extração a 20 MPa para o açai	94
<b>Figura 10</b> - Taxa de extração a 30 e 20 MPa para o açai	94
<b>Gráfico 11</b> - Ajuste do modelo para as extrações com babaçu	97
<b>Gráfico 12</b> - Ajuste do modelo para as extrações com pupunha	98
<b>Gráfico 13</b> - Ajuste do modelo para as extrações com açai	99
<b>Fotografia 16</b> - Microscopia eletrônica das matérias-primas	100
<b>Fotografia 17</b> - Microscopia eletrônica das matérias-primas	101

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Características de uma substância pura nas fases gasosa, líquida e supercrítica.	23
<b>Tabela 2</b> - Valores das constantes da Equação 3, para P em bar e $\rho$ em g/cm <sup>3</sup>	34
<b>Tabela 3</b> - Dados de solubilidade de óleos vegetais e de alguns dos constituintes puros destes, em CO <sub>2</sub> supercrítico	40
<b>Tabela 4</b> - Composição química encontrada em um litro de polpa de açaí com 12,5% de sólidos solúveis	48
<b>Tabela 5</b> - Composição de diferentes tipos de pupunha.	49
<b>Tabela 6</b> - Dados referentes aos ensaios de extração	77
<b>Tabela 7</b> - Características das matérias	79
<b>Tabela 8</b> - Resultado da análise granulométrica das matérias-primas	80
<b>Tabela 9</b> - Valores dos diâmetros médios das partículas	81
<b>Tabela 10</b> - Massa específica do dióxido de carbono a 323,15 K	82
<b>Tabela 11</b> - Valores de densidade e porosidade para o leito	83
<b>Tabela 12</b> - Rendimento das extrações com CO <sub>2</sub> supercrítico	83
<b>Tabela 13</b> - Valores para o desvio médio das isotermas de extração	84
<b>Tabela 14</b> - Parâmetros da Equação de Tan & Liou (1989)	96
<b>Tabela 15</b> - Valores de $k_r$ médio	96

## LISTA DE SIMBOLOS

$c$	Solubilidade ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$d$	Diâmetro do leito de extração (m)
$d_p$	Diâmetro médio da partícula (m)
$D$	Difusividade ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$D_{aY}$	Coefficiente de dispersão axial na fase fluida ( $\text{m}^2 / \text{s}$ )
$D_{aX}$	Difusividade na fase sólida ( $\text{m}^2 / \text{s}$ )
$E$	Massa de extrato obtida no tempo $t$ (kg)
$E_a$	Energia aparente de ativação da dessorção (-)
$F$	Massa de alimentação (kg)
$H$	Altura do leito (m)
$J(X, Y)$	Termo de transferência de massa na interface sólido – fluido ( $\text{s}^{-1}$ )
$k_0$	Fator pré-exponencial (-)
$k_a$	Parâmetro de ajuste do modelo empírico (s)
$k_d$	Coefficiente de extração do modelo de Tan & Liou ( $\text{s}^{-1}$ )
$K_{eq}$	Constante de equilíbrio da reação química (-)
$m_{SI}$	Massa de sólido inerte (kg)
$M$	Massa molecular (-)
$P$	Pressão (Mpa)
$P^0$	Pressão de vapor (-)
$P_r$	Pressão reduzida (-)
$q$	Taxa de fluxo de gás (-)
$Q_{CO_2}$	Vazão mássica de solvente ( $\text{kg CO}_2 / \text{s}$ )
$R$	Constante universal dos gases (-)
$t$	Tempo (s)
$t_{CER}$	Duração do período <i>CER</i> (s)
$t_{FER}$	Duração do período <i>FER</i> (s)
$T$	Temperatura (K)
$T_r$	Temperatura reduzida (K)
$u$	Velocidade superficial (m/s)
$V$	Volume ( $\text{m}^3$ )

$V_m$	Volume molar (-)
$x_i$	Fração molar do componente i (-)
$X$	Fração mássica de soluto / massa de sólido total (kg extrato / kg sólido total)
$X_0$	Fração de extrato inicial (kg extrato / kg de alimentação)
$X_R$	Rendimento global (kg óleo extraído/kg óleo total x 100)
$Y$	Fração mássica de soluto / massa de solvente (kg extrato / kg CO <sub>2</sub> )
$z$	Coordenada axial (m)

### Letras gregas

$\varepsilon$	Porosidade
$\rho$	Massa específica do solvente CO <sub>2</sub> (kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_a$	Massa específica aparente do leito (kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_s$	Massa específica do sólido (kg/m <sup>3</sup> )
$\mu$	Viscosidade Kg/m s
$\psi_i$	Coefficiente de fugacidade do componente i
$\phi$	Fator de associação do solvente (1 para o CO <sub>2</sub> )

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
1.1	OBJETIVOS.....	19
1.1.1	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>19</b>
1.1.2	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>20</b>
2.1	EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO.....	20
2.2	O FLUIDO SUPERCRÍTICO.....	21
2.3	O DIÓXIDO DE CARBONO COMO FLUIDO SUPERCRÍTICO.....	24
2.4	EFS DE SOLUTOS DE MATRIZES SÓLIDAS.....	26
2.5	ETAPA DE EXTRAÇÃO.....	28
<b>2.5.1</b>	<b>Rendimento global.....</b>	<b>28</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Cinética de extração.....</b>	<b>29</b>
2.6	ETAPA DE SEPARAÇÃO.....	31
2.7	PARÂMETROS DO PROCESSO.....	32
<b>2.7.1</b>	<b>Massa específica.....</b>	<b>32</b>
<b>2.7.2</b>	<b>Viscosidade.....</b>	<b>34</b>
<b>2.7.3</b>	<b>Solubilidade.....</b>	<b>37</b>
<b>2.7.4</b>	<b>Difusividade.....</b>	<b>44</b>
<b>2.7.5</b>	<b>Coeficiente de transferência de massa.....</b>	<b>45</b>
2.8	AS MATRIZES VEGETAIS.....	46
<b>2.8.1</b>	<b>O açaí (<i>Euterpe oleracea</i> Mart.).....</b>	<b>46</b>
<b>2.8.2</b>	<b>A pupunha (<i>Bactris gasipaes</i>).....</b>	<b>48</b>
<b>2.8.3</b>	<b>O babaçu (<i>Orbignya speciosa</i>).....</b>	<b>50</b>
2.9	BALANÇO DE MASSA PARA UM ELEMENTO DE LEITO FIXO.....	52
2.10	MODELAGEM MATEMÁTICA DAS CURVAS GLOBAIS DE EXTRAÇÃO.....	53
<b>2.10.1</b>	<b>O modelo de Sovová.....</b>	<b>54</b>
<b>2.10.2</b>	<b>O modelo de França e Meireles.....</b>	<b>57</b>
<b>2.10.3</b>	<b>O modelo de Martinez.....</b>	<b>59</b>
<b>2.10.4</b>	<b>O modelo de Tan e Liou.....</b>	<b>61</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>64</b>

3.1	MATÉRIA-PRIMA.....	64
3.2	PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA.....	64
3.2.1	<b>O açaí</b> ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.).....	64
3.2.2	<b>O babaçu</b> ( <i>Orbignya speciosa</i> ).....	65
3.2.3	<b>A pupunha</b> ( <i>Bactris gasipaes</i> ).....	67
3.3	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	68
3.3.1	<b>Determinação do teor de água</b> .....	68
3.3.2	<b>Determinação do teor de óleo</b> .....	69
3.4	DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO LEITO.....	70
3.4.1	<b>Determinação da massa específica do sólido</b> .....	70
3.4.2	<b>Determinação da porosidade do leito</b> .....	71
3.5	CÁLCULO DO DIÂMETRO MÉDIO DA PARTÍCULA.....	72
3.6	EXTRAÇÕES COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO.....	72
3.6.1	<b>A unidade de extração supercrítica</b> .....	72
3.6.2	<b>Adaptação do extrator</b> .....	75
3.6.3	<b>Descrição da extração na unidade supercrítica</b> .....	76
3.7	MONITORAMENTO DOS EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO.....	77
3.8	MODELAGEM.....	78
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	80
4.1	CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	80
4.2	PROPRIEDADES DO LEITO FIXO.....	80
4.2.1	<b>Resultado da análise granulométrica</b> .....	80
4.2.2	<b>Propriedades físicas do solvente e do leito fixo</b> .....	83
4.2.2.1	Massa específica do solvente.....	83
4.2.2.2	Porosidade do leito.....	83
4.3	RESULTADOS DAS EXTRAÇÕES.....	84
4.3.1	<b>Rendimento global</b> .....	84
4.3.2	<b>Curvas de extração</b> .....	85
4.3.2.1	Experimentos com o babaçu ( <i>Orbignya speciosa</i> ).....	85
4.3.2.2	Experimentos com a pupunha ( <i>Bactris gasipaes</i> ).....	89
4.3.2.3	Experimentos com o açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.).....	93
4.4	AJUSTE DO MODELO CINÉTICO.....	96
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	104

<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>105</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>106</b>
	<b>APÊNDICE A - Modelo matemático.....</b>	<b>114</b>
	<b>APÊNDICE B - Dados das extrações.....</b>	<b>118</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização industrial da extração com fluido supercrítico com finalidade alimentícia já existe a mais de três décadas. As possibilidades de uso são várias, como a descafeinização de café e chá, remoção de gordura de alimentos, enriquecimento de vitamina E proveniente de fontes naturais e remoção de álcool de bebidas como vinho e cerveja (VASCONCELOS, 2007).

O processo de extração supercrítica consiste em se fazer passar uma corrente de fluido pressurizado (solvente) através de uma matriz sólida a qual está contida o extrato, que pode ser composto por diferentes substâncias (soluto), as quais serão solubilizadas e extraídas pelo solvente.

Esta tecnologia supercrítica explora as propriedades particulares que os fluidos apresentam quando próximos aos seus pontos críticos. Nesta região as propriedades termodinâmicas são particularmente sensíveis às alterações de temperatura e pressão. Pequenas mudanças na pressão ou temperatura geram grandes mudanças na densidade, e, conseqüentemente, no poder de solubilização (CORSO, 2008).

A importância de utilizar fluidos supercríticos é devido às propriedades físicas e químicas que estes fluidos apresentam (HAUTHAL, 2001), pois as altas densidades estão associadas a um grande poder de solvatação, enquanto os altos valores de difusividade, as baixas viscosidades cinemáticas e a baixa tensão superficial facilitam a penetração na matriz sólida (TAYLOR, 1996).

O poder e a velocidade de extração dependem de vários fatores, como: pressão dentro do extrator, porosidade da matriz sólida, tamanho da partícula e afinidade química do soluto ao solvente, dentre outras, deixando claro que o processo de extração a altas pressões ocorre por solvatação das moléculas do soluto a ser extraído, processo físico, ou seja, a afinidade química às vezes não tem tanta importância dependendo do que se quer obter.

A separação em si, ou seja, depois de ser solubilizado e extraído o soluto é separado do solvente por diferença de pressão ou de temperatura, mas tal processo dependerá da solubilidade de determinada substância na sua temperatura e pressão.

A extração via CO<sub>2</sub> supercrítico, como todo processo, depende de diversos fatores para ser eficiente. Entre estes estão àqueles ligados às propriedades termodinâmicas e de transporte, os quais são determinantes nas etapas principais do processo: extração e separação.

Portanto, o uso de modelos termodinâmicos e de transferência de massa são determinantes para o dimensionamento dos equipamentos usados. No geral, na transferência de massa podem acontecer mecanismos como: (i) difusão na matriz sólida; (ii) transferência de massa na matriz sólido-fluido; e (iii) convecção no fluido supercrítico.

No processo de Extração com Fluido Supercrítico (EFS) algumas variáveis, como temperatura e pressão, podem influenciar diretamente na qualidade do produto final. Outras variáveis, tais como altura e diâmetro do leito, número de extratores e vazão do solvente, influenciam no desempenho do processo (CARVALHO JUNIOR, 2004).

Normalmente a seleção da condição de operação do processo EFS é baseada na solubilidade do soluto no solvente e dados de transferência de massa. A engenharia básica para o projeto de equipamentos de fluidos supercríticos está disponível, mas, poucos dados tem-se publicado para o cálculo do aumento da escala de uma planta de processamento com fluido supercrítico (PERRUT & CLAVIER, 2003).

Existem vários modelos matemáticos na literatura os quais podem ser muito úteis na determinação de vários fatores ligados ao processo de extração. A análise da curva de extração, obtido através de procedimento cinético, pode ser utilizado para determinar o volume do extrator, a vazão requerida de solvente para a taxa de extração desejada, as dimensões da coluna, entre outros.

A comparação destes modelos matemáticos a dados experimentais tem se mostrado muito satisfatório durante boa parte do processo. No entanto ainda não se tem com precisão um dos termos do balanço da massa. O termo em questão refere-se à transferência de massa do soluto a ser extraído da matriz sólida para o solvente, entretanto diferentes abordagens e hipóteses sobre os mecanismos de transferência de massa têm sido formuladas por diferentes autores.

Por esse motivo é importante desenvolver um modelo que possa se adequar a transferência de massa da matriz sólida para o solvente, ou seja, mais

especificamente ao coeficiente difusivo na interface sólido-solvente, ou seja, um fator que possa complementar o entendimento da interação do solvente com o soluto na matriz sólida.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo sistemático comparativo da cinética de extração via CO<sub>2</sub> supercrítico, com o tipo de matéria-prima a ser utilizada como matriz sólida, considerando-se o comportamento da curva de extração de matrizes vegetais de diferentes constituições.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- a) Medir dados experimentais de cinética de extração utilizando a unidade de extração supercrítica;
- b) Avaliar o modelo de transferência de massa para as diversas matrizes;
- c) Comparar as curvas de extração obtidas pelo modelo com as curvas experimentais para as diferentes matérias-primas;
- d) Determinar os valores do parâmetro ajustável do modelo de transferência de massa em estudo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO

O preço elevado de solventes orgânicos, os fatores ambientais e as exigências das indústrias, como por exemplo, farmacêuticas e de alimentos para produtos ultra-puros, aumentaram a necessidade de se desenvolverem novas técnicas de processamento. Surgiu então, na década de 1970 a alternativa da utilização de fluidos supercríticos como solventes para extração de produtos específicos de matérias primas vegetais e minerais (VARGAS, 2005).

O processo de extração com fluidos supercríticos tem se caracterizado nos últimos anos como uma tecnologia emergente, devido às diversas vantagens em relação aos métodos convencionais de extração, especialmente por ser uma tecnologia limpa e seletiva, a qual leva à obtenção de extratos com composição química diferenciada. No entanto, uma das principais limitações relacionadas ao emprego destes extratos naturais na elaboração de fármacos ou alimentos é a alegada complexidade do processo de avaliação desses, devido à presença de misturas de difícil caracterização (ALMEIDA, 2006).

Os processos de extração supercrítica se destacam no ciclo evolutivo, enfatizando-se as seguintes características atuais como muito importantes: a utilização de uma tecnologia limpa, que não deixa resíduos, a aplicação de solventes não tóxicos, a não alteração das propriedades das matérias-primas e a extração de produtos com maior seletividade e pureza (VARGAS, 2005).

A extração supercrítica pode ser considerada um dos novos métodos de extração potencialmente útil na obtenção de compostos de alto valor agregado, por fornecer extratos livres de solventes e sem o risco de degradação térmica. A seletividade do processo de extração supercrítica pode ser manipulada pela escolha do solvente, pelo controle da pressão e da temperatura do processo, fluxo de solvente e ainda, pelo uso de cosolventes (AGHEL et al, 2004)

A EFS é uma operação unitária por contato que se fundamenta no equilíbrio e nas propriedades físico-químicas dos fluidos supercríticos. Esta técnica é particularmente efetiva no isolamento de substâncias de massa molar média e polaridade relativamente baixa (PEREDA et al, 2008).

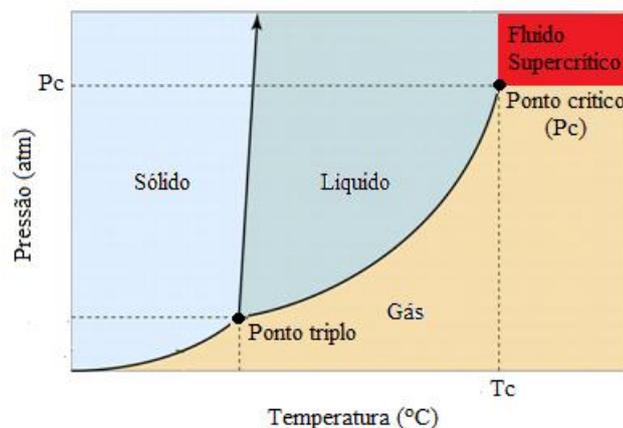
A extração supercrítica é geralmente mais rápida que a extração líquida. Em consequência, a extração com fluido supercrítico tornou-se uma alternativa importante na extração de materiais de plantas (VARGAS, 2005). Desde então, o emprego da EFS em processos industriais vem se destacando principalmente pela qualidade dos extratos obtidos e também pelos aspectos ambientais envolvidos: é uma tecnologia limpa, livre de resíduos tóxicos, os extratos não sofrem degradação térmica porque são utilizadas temperaturas amenas, e também não é necessário aplicar um tratamento posterior à extração para eliminação de solvente, já que esse é eliminado por meio da despressurização do sistema (MAUL, 1999; MICHIELIN et al, 2009; ALMEIDA, 2006).

Um processo típico de extração supercrítico consiste basicamente de duas etapas: extração e separação. Na etapa de extração é empregado um vaso que pode ser agitado ou não, coluna de pratos ou de recheio, ou outro tipo de extrator, dependente do tipo de material a ser tratado. Nesta etapa os componentes a serem extraídos são solubilizados no gás solvente. Na etapa de separação os componentes extraídos são separados por métodos adequados, tais como uma mudança na pressão e/ou temperatura, ou ainda, usando-se um segundo material separador auxiliar que provoca a adsorção ou a absorção do produto. O gás que sai do separador mesmo contendo uma pequena quantidade de extrato pode ser reciclado para o extrator (FRANÇA, 1999).

## 2.2 O FLUIDO SUPERCRÍTICO

Um fluido supercrítico é qualquer substância submetida a uma temperatura e pressão acima de seu ponto crítico. Acima deste ponto não existe equilíbrio líquido-vapor. No Gráfico 1 ou diagrama P-T, que representa o comportamento de fases de uma substância pura, são mostrados a temperatura e a pressão crítica,  $T_c$  e  $P_c$ , respectivamente assim como a região representativa do fluido supercrítico.

Gráfico 1 - Diagrama P-T para uma substancia pura.



Fonte: Adaptado de <http://www.freewebs.com/ultrachemistry/diagrama%20fase%20C O2.gif>.

O diagrama de fases de uma substancia pura, Gráfico 1, mostra as curvas que representam a temperatura e pressão onde duas fases coexistem em equilíbrio (no ponto triplo, as três fases coexistem). A curva de coexistência entre gás-líquido é conhecida como curva de vaporização. Quando se aumentam a temperatura e a pressão ao longo da curva de vaporização, o líquido torna-se menos denso devido à expansão térmica e o gás torna-se mais denso devido ao aumento da pressão. Eventualmente, as densidades das duas fases convergem e tornam-se idênticas, a distinção entre o gás e o líquido desaparece, e a curva de vaporização chega ao final no ponto crítico. Uma das propriedades do fluido supercrítico é de apresentar características intermediárias entre líquido e gás. Nas regiões próximas ao ponto crítico o fluido tem densidade e difusividade similar à do líquido, porém viscosidade comparável à dos gases.

A temperatura crítica ( $T_c$ ) é a temperatura mais alta, na qual o gás pode ser convertido em líquido pelo aumento da pressão. A pressão crítica ( $P_c$ ) é a pressão mais elevada, na qual o líquido pode ser convertido em gás pelo aumento da temperatura do líquido. A área em torno do ponto crítico de um componente (ou de uma mistura) pode ser chamada de “região crítica”, abrangendo condições sub e supercrítica. O ponto crítico representa a maior temperatura e pressão em que a substância pode existir como vapor e líquido em equilíbrio.

As propriedades do fluido supercrítico com maior importância para a extração são a densidade, a viscosidade e o coeficiente de difusão, os quais tomam valores que se aproximam dos valores dos líquidos, no caso da densidade e que se

aproximam dos gases, no caso da viscosidade. Nas proximidades do ponto crítico é onde se produzem com pequenas alterações de pressão e temperatura, as maiores variações na densidade do fluido supercrítico e por consequência do seu poder como solvente (BRUNNER, 1994).

Fluidos supercríticos apresentam características atrativas para processos de extração. Nas proximidades do ponto crítico, substâncias que se apresentam no estado gasoso em condições normais, apresentam densidades próximas às dos líquidos e têm sua capacidade de solvatação muito elevada, uma vez que a mesma é dependente da pressão (McHUGH; KRUKONIS, 1994). Além disso, fluidos no seu estado supercrítico apresentam propriedades de transporte, como difusividade e viscosidade, com valores intermediários entre as dos gases e dos fluidos. (VASCONCELLOS, 2007). Deste modo, o fluido supercrítico apresenta bom poder de solvatação e alta difusividade. Faixas de valores de densidade, difusividade e viscosidade de substâncias em diferentes estados de agregação estão dispostos na Tabela 1, onde a pressão é representada pela letra P, a temperatura por T e o sub-índice c refere-se à condição crítica (BRUNNER, 2005).

Tabela 1 - Características de uma substância pura nas fases gasosa, líquida e supercrítica.

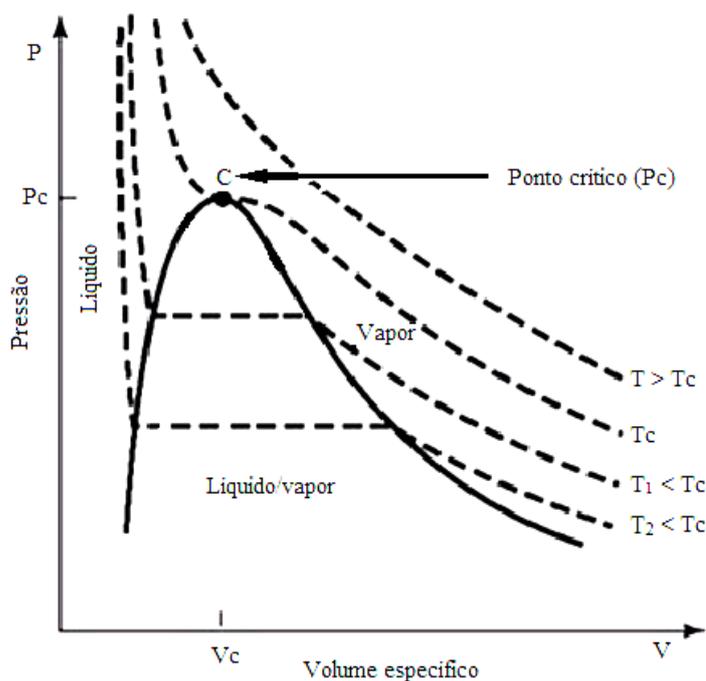
Estado de Agregação	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	D (cm <sup>2</sup> /s)	$\mu$ (g/cm·s)
<i>Gás</i> P = 1 atm, T = 15-30 °C	(0,6-2,0) x 10 <sup>-3</sup>	0,1-0,4	(0,6-2,0) x 10 <sup>-4</sup>
<i>Líquido</i> P = 1 atm, T = 15-30 °C	0,6-1,6	(0,2-2,0) x 10 <sup>-5</sup>	(0,2-3,0) x 10 <sup>-2</sup>
<i>Fluido Supercrítico</i> P = P <sub>c</sub> , T ≈ T <sub>c</sub>	0,2-0,5	0,7 x 10 <sup>-3</sup>	(1-3) x 10 <sup>-4</sup>
P = 4P <sub>c</sub> , T ≈ T <sub>c</sub>	0,4-0,9	0,2 x 10 <sup>-3</sup>	(3-9) x 10 <sup>-4</sup>

Fonte: VASCONCELOS, 2007.

Mesmo não estando no estado supercrítico, substâncias em condições de estado próximas a essa região podem apresentar propriedades semelhantes àquelas dos fluidos supercríticos. Nesse caso, considera-se o estado como subcrítico. Esse fato pode ser observado através da visualização de um esquema do gráfico de pressão em função do volume específico de um composto puro como mostrado no Gráfico 2 (VASCONCELLOS, 2007).

Neste gráfico, pode-se observar que, para uma dada temperatura  $T_1$  (menor que a temperatura crítica), há variação do volume específico da substância na mudança de fase (VASCONCELLOS, 2007). Na isoterma que representa a temperatura crítica  $T_c$  não há região de equilíbrio entre as fases, líquida e vapor: não se verifica variações bruscas nas propriedades do fluido.

Gráfico 2 - Diagrama P-V para um componente puro.



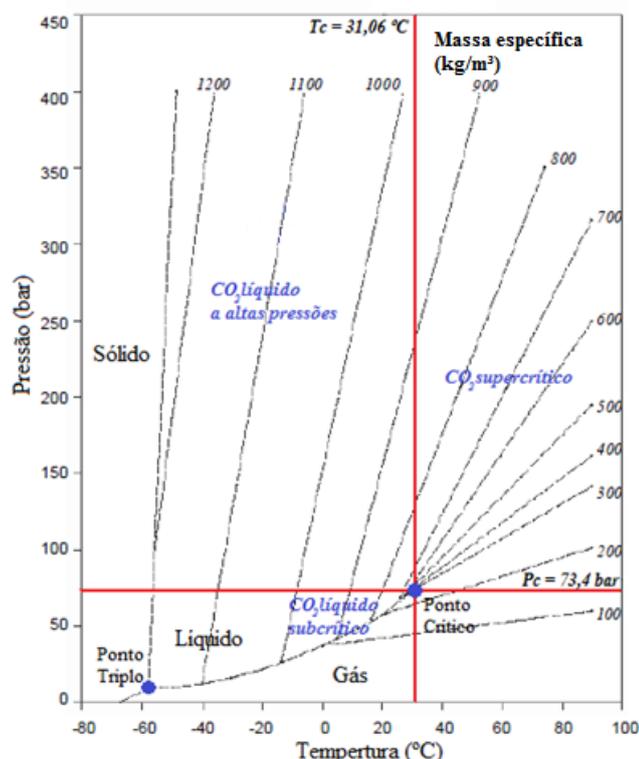
Fonte: Adaptado de <http://www.proenergia.com/id82.html>.

### 2.3 O DIÓXIDO DE CARBONO COMO FLUIDO SUPERCRÍTICO

O solvente utilizado na extração como fluido supercrítico além de possuir bom poder de solvatação, deve ser inerte ao produto, ser facilmente separado do produto, ser relativamente barato e deve ter pressão crítica baixa por razões econômicas. O uso do dióxido de carbono como solvente no processo de extração supercrítica, além de apresentar estes requisitos pode ser comumente empregado na indústria de alimentos e de aromas por ser não tóxico, não carcinogênico e não inflamável. Suas condições de pressão e temperatura críticas apresentam-se como outro fator importante, pois são moderadas (BRUNNER, 1994).

O dióxido de carbono tem sido utilizado em processos descontínuos de extração de vários produtos de alto valor e estudado como um importante substituto para o hexano, o qual é altamente tóxico e inflamável, ocasionando danos ao meio ambiente quando liberado na atmosfera (SANTOS; BOSS; MACIEL, 2000). Para o dióxido de carbono, como demonstrado no Gráfico 3, o ponto crítico ocorre a 31,06 °C e 73,4 bar, valores que podem ser considerados relativamente baixos, uma vez que, por exemplo, o ponto crítico da água ocorre a 374,2 °C e 220,5 bar (McHUGH; KRUKONIS, 1994). Esse fato é favorável à sua utilização como solvente de extração, uma vez que os compostos de interesse não são necessariamente expostos a altas temperaturas que podem induzir alterações em sua composição; além disso, devido à relativamente baixa pressão crítica, as pressões de operação não serão necessariamente altas, reduzindo os custos de investimento, e, conseqüentemente os custos de manufatura. As propriedades do dióxido de carbono são especialmente atrativas na extração de compostos de materiais biológicos (McHUGH; KRUKONIS, 1994).

Gráfico 3 - Diagrama de fases para o CO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de BROGLE, 1982.

## 2.4 EFS DE SOLUTOS DE MATRIZES SÓLIDAS

O estudo do processo de EFS em leito fixo pode ser conduzido analisando-se o que ocorre numa partícula individual, e estendendo os resultados posteriormente para todo o volume do leito ou considerando-se um elemento do leito, usando as propriedades médias locais para o mesmo. O segundo método é mais simples e tem sido usado com sucesso para descrever a cinética de extração supercrítica (FRANÇA et al, 1999; SILVA et al, 2000). Em geral, para leitos cilíndricos, a relação entre o diâmetro do leito e o diâmetro das partículas é tal, que predominam os efeitos da transferência de massa axial, logo se pode desprezar a transferência de massa radial. Então, para transferência de massa unidirecional e na ausência de reações químicas, o balanço de massa para o soluto resulta nas Equações 1 e 2.

Fase fluida:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + u \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ D_{ay} \frac{\partial Y}{\partial z} \right] + \frac{J(X, Y)}{\varepsilon} \quad (1)$$

Fase sólida:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ D_{ax} \frac{\partial X}{\partial z} \right] - \frac{J(X, Y)\rho}{(1 - \varepsilon)\rho_s} \quad (2)$$

A resolução das equações de balanço de massa permite a obtenção das curvas globais de extração (massa cumulativa de extrato em função do tempo de extração), que por sua vez são usadas para o dimensionamento do extrator.

No Fluxograma 1 é mostrado um esquema para o processo de EFS de matrizes sólidas:

a) No extrator (E), o leito fixo é formado por partículas da matriz vegetal (sementes, folhas, flores, polpas, cascas, etc.). A matéria-prima deve ter entre 10 a 18 % de água (b.u. – base úmida) (MEIRELES, 2003);

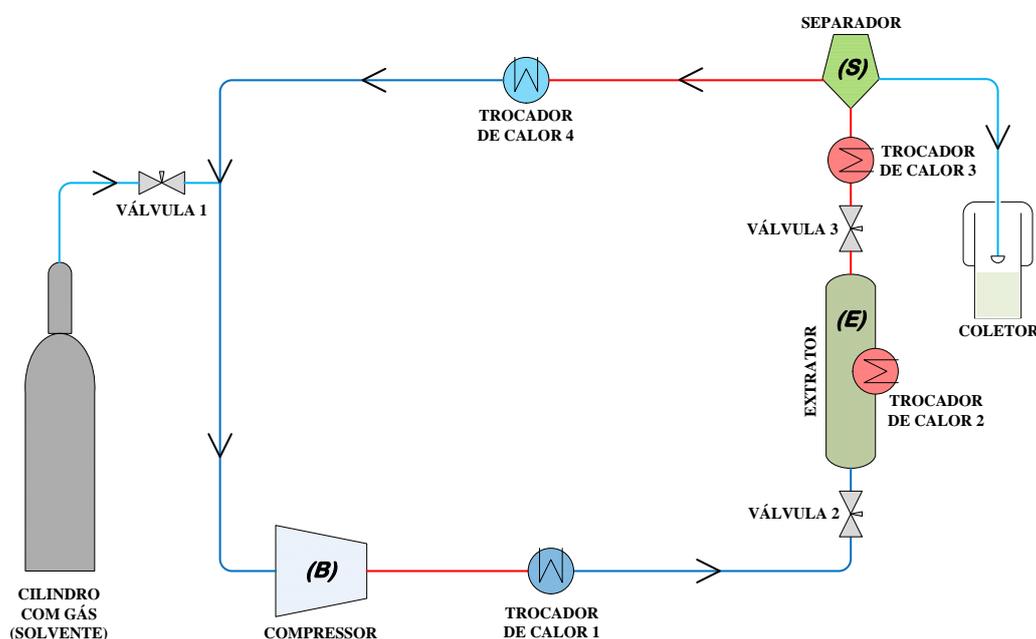
b) O solvente é alimentado no extrator por meio de um compressor ou bomba (B) para alcançar a pressão de extração (BRUNNER, 1994). Logo, o solvente e o

extrator são aquecidos até a temperatura de extração desejada. Um sistema para adição de cosolvente (não mostrado) pode ser incorporado (CONDORI, 2005);

c) Atingidas as condições de operação, as válvulas de redução de pressão são abertas para permitir o fluxo do solvente ao longo do leito, com a consequente extração do extrato. Para evitar o congelamento das válvulas, devido ao efeito Joule-Thompson, um sistema de aquecimento é necessário (CONDORI, 2005);

d) A separação da mistura extrato + solvente acontece no separador (S). Na temperatura e pressão reduzidas, o extrato precipita no separador, enquanto que o solvente livre ou com baixo teor de extrato é recirculado no sistema, com estágios prévios de resfriamento e compressão. Para extração em pequena escala, a coleta pode ser realizada a pressão atmosférica e o solvente pode ser descartado ao ambiente. Em um processo de escala maior, o fluido que deixa o dispositivo de coleta será resfriado para recirculação e a coleta deve ser realizada em condições que diminuam os custos de recompressão do solvente (BRUNNER, 1994).

Fluxograma 1 - Diagrama do processo de EFS.



Fonte: Próprio autor.

Brunner (1994) observou que, durante a extração dos componentes solúveis de um produto natural, ocorre:

1. A matriz sólida absorve o solvente supercrítico e outros fluidos (co-solventes) os quais são deliberadamente adicionados para atuar sobre o processo

de extração. Como consequência, a estrutura celular dilata-se, sendo que a resistência ao transporte de massa diminui.

2. Paralelamente, os componentes solúveis são dissolvidos pelo solvente. Reações químicas podem ocorrer antes da solvatação.

3. Os componentes dissolvidos são transportados para a superfície do sólido. Nesta etapa a difusão é o mecanismo de transporte mais importante. Estes componentes, agora dissolvidos, formam a fase fluida e escoam para a saída do extrator.

## 2.5 ETAPA DE EXTRAÇÃO

O primeiro passo da EFS a partir de matrizes vegetais é otimizar as condições de temperatura e pressão para maximizar o rendimento nos compostos de interesse e minimizar a co-extração de compostos indesejáveis.

O estudo da etapa de extração permite realizar uma análise preliminar do custo de manufatura. Para tal, duas informações experimentais são necessárias (MEIRELES, 2003): (i) Rendimento global, e; (ii) Cinética de extração, determinada a partir das curvas globais de extração.

### 2.5.1 Rendimento global

O rendimento global é definido como a máxima quantidade de material solúvel que pode ser extraído a uma determinada temperatura e pressão. Dados de rendimentos globais experimentais ou estimados, de diferentes matrizes vegetais, foram compilados por Meireles (2003).

O rendimento global é um parâmetro importante na modelagem matemática das curvas globais de extração. Na maioria dos modelos, o rendimento global é um parâmetro de ajuste ou é estimado por extrapolação das curvas globais de extração. (POVH et al, 2001).

O valor do rendimento global, no entanto, não depende apenas das características da matéria-prima, mas também da forma com que os compostos nela presentes interagem com o solvente e das propriedades deste. Entre estas propriedades está a densidade do solvente, que afeta diretamente o seu poder de

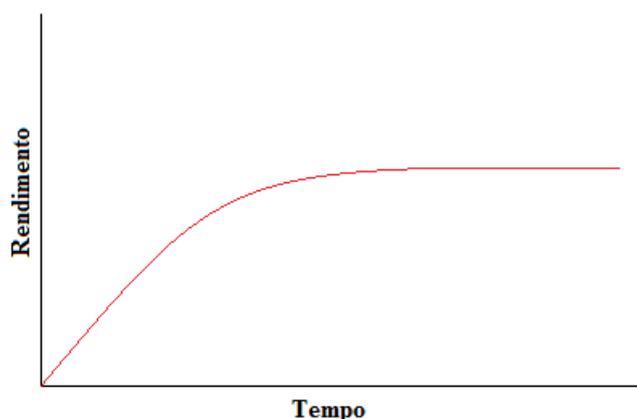
solvatação (MANNINEN et al, 1997). Rodrigues et al (2002), mostraram experimentalmente como variações na pressão e temperatura afetam a solubilidade de extratos de cravo-da-índia, gengibre e eucalipto em CO<sub>2</sub> pressurizado.

O rendimento global pode ser definido termodinamicamente como uma propriedade intensiva, uma vez que, para um determinado sistema, depende apenas da temperatura e da pressão, mas não da quantidade de matéria-prima ou de solvente usado (MARTÍNEZ, 2005).

### 2.5.2 Cinética de extração

Para o dimensionamento industrial de uma unidade de EFSC, é necessário o conhecimento dos parâmetros cinéticos do processo. Deve-se analisar a variação da obtenção de extrato com o tempo. O gráfico esquematizado no Gráfico 4 mostra o comportamento típico de um processo de extração com fluido supercrítico (VASCONCELLOS, 2007).

Gráfico 4 - Gráfico esquematizado de Tempo vs. Rendimento de um processo de extração com fluido supercrítico.

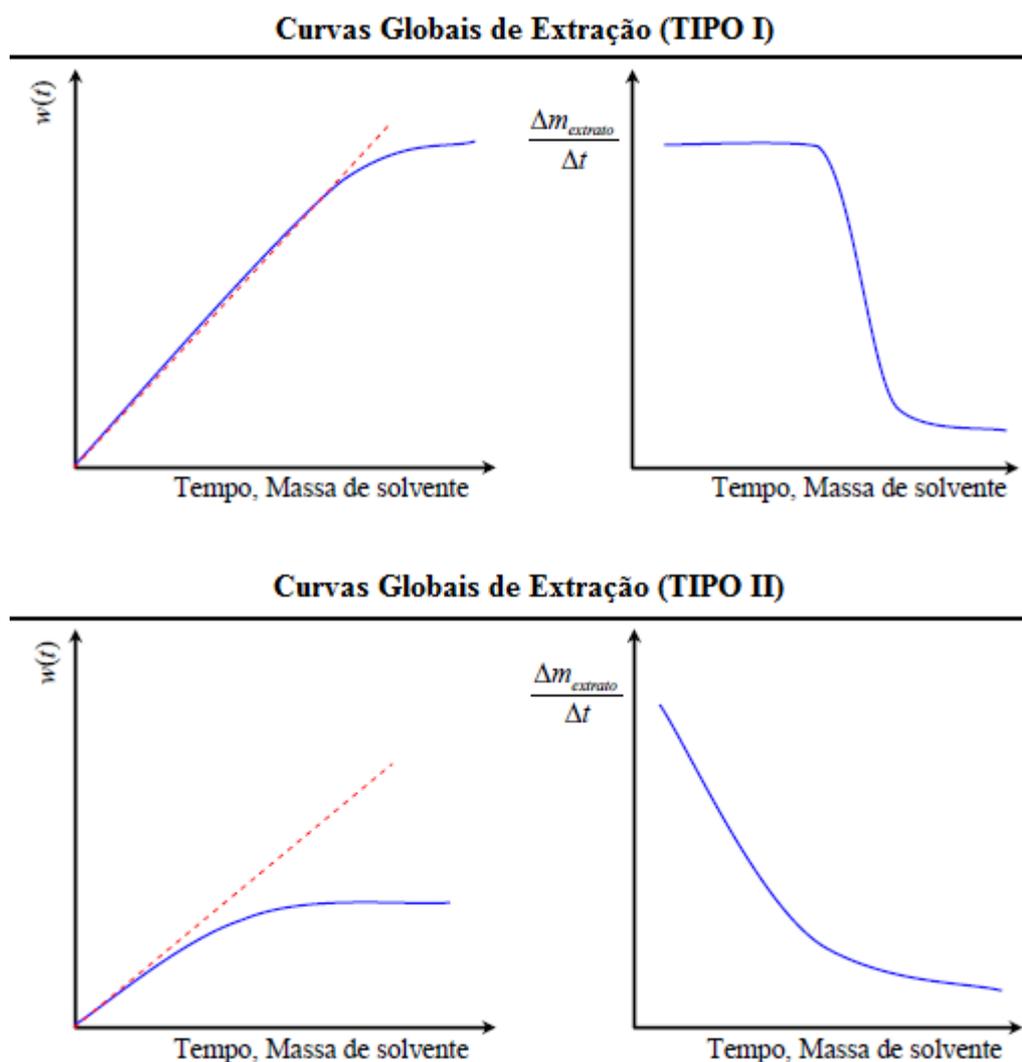


Fonte: Próprio autor.

Ao longo do processo de extração, a taxa de obtenção de extrato não é uma função linear do tempo. Portanto, diversos comportamentos podem ser observados. Para classificá-los, é necessário visualizar as formas típicas da variação do grau de extração com o tempo ou massa de solvente (CONDORI, 2005).

De forma geral, dois tipos de comportamento cinético são observados na literatura, e estes são esquematizadas no Gráfico 5 (CONDORI, 2005).

Gráfico 5 - Formas típicas das curvas globais de extração.



Fonte: Adaptado de BRUNNER, 1994.

As curvas de extração do Tipo I representam a extração a partir de um substrato com alto teor inicial de extrato e de fácil acesso ao solvente. Uma situação de regime permanente se desenvolve no início, seguida por um período de regime transiente, na qual a taxa de extração diminui com o tempo (CONDORI, 2005).

No Tipo II, não existe um período inicial diferenciado da taxa de extração constante, prevalecendo o regime transiente desde o início da extração diminuindo progressivamente com o tempo. Este tipo de curva representa a extração de substratos com baixo teor de extrato e que são de difícil acesso ao solvente. (CONDORI, 2005).

## 2.6 ETAPA DE SEPARAÇÃO

Quando um solvente orgânico é utilizado na extração de algum produto de matérias primas naturais, é necessário a complementação do processo com uma operação de eliminação do solvente do produto final. Esta operação se torna mais importante na obtenção de produtos alimentícios ou farmacêuticos devido a exigência de um teor mínimo de resíduo de solvente (CORRÊA, 2001).

A separação do soluto do fluido supercrítico na saída do extrator pode ser feita através da redução do poder de solubilização do solvente ou através da utilização de um separador de massa. A diminuição do poder de solubilização do solvente consiste na redução da densidade do FSC através do aumento da temperatura ou diminuição da pressão. Entretanto a tecnologia de separação vai depender das características do processo e do material (MULLER, 2001).

No caso de óleos vegetais o procedimento mais utilizado é a redução do poder de solvatação do fluido. Após estabelecer condições termodinâmicas de solubilidade reduzida, uma fase condensada é formada e é separada da fase gasosa remanescente, em um ou mais separadores, operados em condições idênticas ou diferentes. Caso o extrato contenha mais de um componente, um fracionamento adicional pode ser alcançado operando com dois separadores em condições diferentes ou coletando frações diferentes de um separador a diferentes intervalos de tempo (BRUNER 1994).

Para a separação fracionada dos componentes é necessário também o conhecimento dos coeficientes de distribuição destes, nas fases, representados pela relação entre a fração mássica ou molar de cada um, nas duas fases. Estes coeficientes fornecem informações sobre a fase onde os componentes são preferencialmente enriquecidos. Isto é melhor visualizado determinando-se o fator de separação, que é a relação entre os coeficientes de distribuição dos constituintes a serem separados. No caso de misturas de triacilglicerois e ácidos graxos, o fator de separação tem mostrado uma tendência de separação destes constituintes com a diminuição da pressão (SIMÕES & BRUNNER, 1996).

## 2.7 PARÂMETROS DO PROCESSO

Para o desenvolvimento, projeto e “scale up” de processos de separação, o conhecimento das propriedades físicas e de transporte, como densidade e viscosidade do solvente, difusividade e coeficiente de transferência de massa, é determinante para a avaliação dos fenômenos envolvidos. Assim, é fundamental o emprego de métodos simples e precisos para a predição destes parâmetros (FERREIRA, 1996). Assim as propriedades físicas mais importantes na extração supercrítica, do ponto de vista da transferência de massa, são: a massa específica a viscosidade e a difusividade de massa do soluto no solvente. Como estas são muito sensíveis à variação de pressão e de temperatura, é necessário o conhecimento de correlações teóricas ou mesmo empíricas para a interpolação de dados experimentais (FRANÇA, 1999).

### 2.7.1 Massa específica

Para condições experimentais, a região de fluido supercrítico de interesse é definida pelas condições delimitadas por  $0,9 < T_r < 1,3$  e  $P_r > 1,0$ , que é a região onde a pressão e a temperatura influenciam mais fortemente a densidade e, no caso do  $\text{CO}_2$ , atende a restrição de baixa ou moderada temperatura na extração de produtos termodegradáveis. Esta faixa inclui o solvente líquido marginalmente subcrítico, com  $T_r < 1,0$ , e o solvente supercrítico, com  $T_r > 1,0$ . Esta região de líquido é incluída na região de fluido supercrítico, porque permanece apreciavelmente compressível. Para  $T_r = 0,95$ , a compressibilidade do fluido supercrítico é dez vezes aquela de um líquido no ponto de ebulição normal. Uma consequência desta apreciável compressibilidade, é que o poder de solvatação deste líquido é fortemente dependente da pressão (KING & BOTT, 1993).

As propriedades físicas dos fluidos supercríticos variam consideravelmente com as condições de estado destes fluidos, que é caracterizada pelo comportamento PVT do sistema. As equações de estado (EDE) representam mais adequadamente este comportamento e permitem a determinação dos valores de massa específica do solvente e/ou da mistura soluto/solvente para as diferentes composições obtidas (BRUNER, 1994).

A massa específica aumenta como o aumento da pressão, a temperatura constante, e diminui com o aumento da temperatura a pressão constante. Próximo à temperatura crítica, estas variações acontecem fortemente em um pequeno intervalo de pressão, mas na medida em que a temperatura se afasta da crítica esta variação é menos dramática (CLIFFORD, 1999). Nas condições supercríticas o fluido apresenta altas massas específicas (próximas das dos líquidos), o que lhe confere grande poder de solvatação (BRUNNER, 1994).

Esta interdependência entre a densidade, a temperatura e a pressão sugere a utilização de EDEs para a determinação dos valores de densidade do solvente e/ou de mistura soluto/solvente. Uma EDE muito utilizada para o cálculo da massa específica do fluido supercrítico e de misturas é a equação de Peng-Robinson (ARAUJO, 1997; FRANÇA, 1999). Esta equação emprega as condições operacionais (temperatura e pressão), as condições críticas e o fator acêntrico dos componentes da mistura e os parâmetros de interação binária, e pode ser utilizada para o cálculo da massa específica da mistura soluto/solvente obtida no processo de extração (FERREIRA, 1996).

Valores experimentais de densidade para o CO<sub>2</sub> já estão publicados na literatura (ARMSTRONG & RECK, 1976) Uma correlação polinomial destes dados em função da pressão, a temperaturas constantes e levemente superiores à temperatura crítica, é dada pela Equação 3, com os correspondentes valores das constantes A, B e C dados na Tabela 2, para pressões de 200 a 300 bar. Tanto estes como as correlações dadas por EDE, mostram que a densidade aumenta com a pressão e diminui com a temperatura.

$$\rho = A \cdot P^{0,5} + \frac{B}{P} - \frac{C}{P^2} \quad (3)$$

Tabela 2 - Valores das constantes da Equação 3, para P em bar e  $\rho$  em  $\text{g/cm}^3$ .

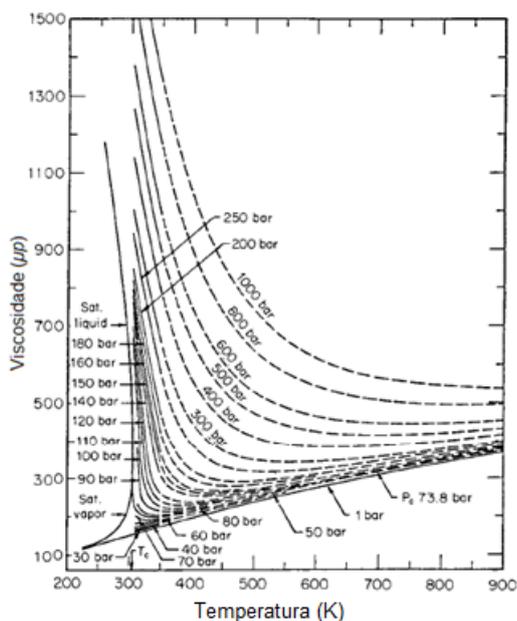
	Temperatura (K)				
	313	318	323	328	333
<b>A</b>	0,03849	0,03698	0,03632	0,03623	0,03682
<b>B</b>	96,0	105,0	105,6	100,6	88,5
<b>C</b>	7308	9233	10115	10302	9606

Fonte: FRANÇA, 1999.

### 2.7.2 Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade física importante na predição das taxas de transferência de massa em sistemas fluidos e determinante no cálculo de perda de carga, influenciando, assim, a eficiência e o custo da operação, ou seja, esta propriedade de transporte interfere diretamente na eficiência da operação, na perda de carga e transferência de massa durante o processo de extração (BRUNER, 1994, SOVOVÁ, 1994; SOVOVÁ PROCHÁZKA, 1993). Em operações envolvendo fluidos a altas pressões, como no caso da extração supercrítica, a influência da pressão e da temperatura sobre a viscosidade é muito forte. A pressão constante, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura até um mínimo e então aumenta com a temperatura, como mostrado no Gráfico 6. A temperaturas acima do mínimo, o fluido se comporta como gás, e abaixo do mínimo, se comporta como líquido, com respeito a viscosidade

Gráfico 6 - Viscosidade do dióxido de carbono.



Fonte: FRANÇA, 1999.

O efeito da pressão na viscosidade de fluidos supercríticos está relacionado com a densidade. Com o aumento da densidade aumentam as forças intermoleculares, em consequência da redução no espaçamento entre as moléculas, havendo necessidade de maior força para tornar capaz o escoamento molecular (TILLY et al., 1994).

Sovová & Procházka (1993) compararam vários métodos preditos de viscosidade encontrados na literatura para sistemas com CO<sub>2</sub>. Este estudo considerou uma ampla faixa de temperatura e pressão, permitindo a determinação da viscosidade de gases, líquidos e gases densos. Com a comparação dos valores preditos com dados experimentais, os autores concluíram que as equações de Autunin & Sakhabetinov (1972) e de Vesovic et al. (1990) são as que melhor representam a viscosidade do CO<sub>2</sub> denso, sendo que a primeira correlação foi derivada para uma faixa de temperatura entre 220 e 1300 K e pressões de até 1200 bar, e apresentou um desvio médio de 1,8% na fase líquida (FRANÇA, 1999).

A correlação de Autunin & Sakhabetinov (1972), para predição da viscosidade  $\mu$  ( $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ ), do CO<sub>2</sub> a altas pressões, é representada pela Equação 4.

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

Onde  $\mu_0$  é a viscosidade a baixa pressão, dada pela Equação 5.

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

Nas equações,  $T_r$  é a temperatura reduzida,  $\rho_r$  é a densidade reduzida e os coeficientes  $a_{ij}$  determinados a partir de dados experimentais na faixa de temperatura de 220 a 1300 K e pressões de até 1200 bar são:

$$a_{10} = 0,248566120$$

$$a_{11} = 0,004894942$$

$$a_{20} = -0,37330066$$

$$a_{21} = 1,22753488$$

$$a_{30} = 0,36385423$$

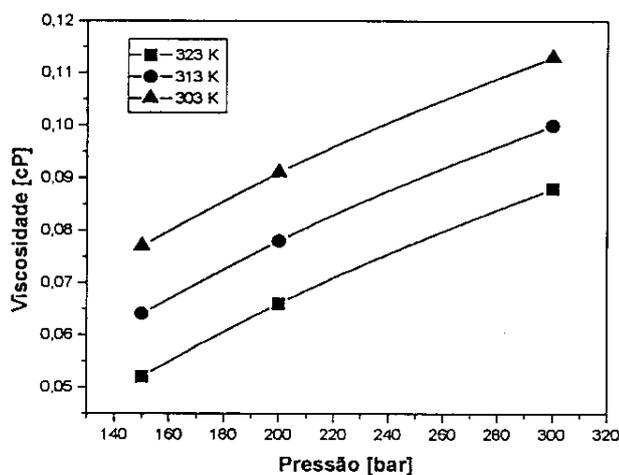
$$a_{31} = -0,774229021$$

$$a_{40} = -0,0639070755$$

$$a_{10} = 0,142507049$$

Este modelo foi usado por Ferreira (1996) e o resultado, mostrado no Gráfico 7, indica que na faixa de temperatura de 303 a 323 K e pressões entre 150 e 300 bar, a viscosidade aumenta quase linearmente, com o aumento da pressão e decresce com o aumento da temperatura. Isto posto em termos de densidade, mostra um aumento da viscosidade com a densidade (FRANÇA, 1999).

Gráfico 7 - Viscosidade do CO<sub>2</sub> calculada pela equação de AUTUNIN & SAKHABETINOV (1972).



Fonte: FRANÇA, 1999.

Existem vários métodos para a predição da viscosidade e, assim como a densidade, esta propriedade foi determinada experimentalmente para o dióxido de carbono, em amplas faixas de temperatura e pressão. Os resultados destas medidas foram compilados e são apresentados por Stephan & Lucas (1979). Os valores apresentados por Stephan & Lucas (1979) foram empregados por Tan et al. (1988) e Lim et al. (1989) para descrever a viscosidade do CO<sub>2</sub> super crítico (FERREIRA, 1996).

Numa mistura, a viscosidade tem valores intermediários entre a viscosidade do soluto e a do solvente supercrítico. Medidas de viscosidade de lipídeos saturados com CO<sub>2</sub>, podem ser representados pela Equação 6

$$\mu_{mist} = \mu_1^{w_1} \mu_2^{w_2} \exp(G_{12} w_1 w_2) \quad (6)$$

Onde  $G_{12}$  é um parâmetro de interação e  $w$  é a fração mássica.

No entanto, a influência da viscosidade do soluto somente tem efeito significativo quando este é muito solúvel, o que não acontece com compostos de alto peso molecular em CO<sub>2</sub>. De uma forma prática, a viscosidade de misturas com um solvente supercrítico é aproximadamente igual ao valor da viscosidade do solvente quando as misturas podem ser consideradas como soluções infinitamente diluídas (FERREIRA, 1996).

### 2.7.3 Solubilidade

Quando se colocam em contato duas fases de composições diferentes, pode ocorrer a transferência de massa de componentes de uma fase para outra. Esta é a base física das operações de transferência de massa. Se estas fases ficarem em contato durante um intervalo de tempo suficiente, acabam atingindo um estado de equilíbrio, com a concentração denominada de solubilidade.

Nas proximidades do ponto crítico a solubilidade é fortemente influenciada pela temperatura e moderadamente influenciada pela pressão, entretanto acima do ponto crítico, ambos os efeitos (temperatura e pressão) exercem influência significativa na solubilidade, sendo que a solubilidade aumenta com aumento da pressão e diminui com aumento da temperatura. O efeito da temperatura sobre a

solubilidade é complexo, visto que, com aumento da temperatura ocorre uma elevação da pressão de vapor do soluto, promovendo uma maior solubilidade, por outro lado, a densidade do solvente diminui, provocando também uma diminuição da solubilidade (KING & BOTT, 1993).

A complexidade na composição dos óleos vegetais dificulta a modelagem para obtenção de correlações que possam prever a sua solubilidade em fluidos supercríticos. Como esta informação é de fundamental importância nos processos de separação, como no caso da EFS de produtos de matérias primas vegetais, o assunto vem sendo estudado intensamente. Isto porque o conhecimento da solubilidade dos constituintes a serem extraídos ou evitados na extração, permite uma seleção da faixa de pressão e temperatura de operação (FRANÇA, 1999).

A solubilidade é um fator que, juntamente com a seletividade do solvente por determinados componentes da mistura (soluto), representa os aspectos termodinâmicos do sistema (FERREIRA, 1996).

Para processos de extração, a solubilidade do soluto depende do equilíbrio entre as fases presentes no sistema. Em leitos fixos formados por uma matriz sólida que contem o material a ser extraído, o equilíbrio deve ser considerado entre as fases sólida (matriz), soluto e solvente (FERREIRA, 1996).

A informação sobre dados de equilíbrio é importante, até mesmo quando modelos termodinâmicos são usados para calcular o comportamento de fases de uma mistura. Os modelos termodinâmicos podem ajudar a reduzir o número de dados experimentais para um determinado projeto. Mas, muito frequentemente, pelo menos alguns pontos experimentais são necessários para ajustar os parâmetros de interação do modelo (DOHRN & BRUNNER, 1995).

Para o processo de EFS, os estudos de equilíbrio de fases são necessários em duas etapas do processo: i) durante a extração, onde se deve considerar o equilíbrio matéria vegetal/solvente supercrítico; ii) durante a separação, onde o equilíbrio líquido vapor verdadeiro predomina.

Na etapa de extração, a solubilidade deve ser entendida como a quantidade de soluto que pode ser solubilizado nas condições de operação e, geralmente, deve ser obtida experimentalmente. A metodologia experimental usada normalmente envolve processos dinâmicos, com o solvente passando através de um leito de

sólido contendo o soluto, e estáticos, onde o solvente é posto em contato com o soluto durante um determinado tempo, suficiente para se saturar (FRANÇA, 1999).

Os trabalhos de Rodrigues (2001) e Rodrigues et al, (2000) discutem em detalhes a padronização de um método para a determinação da solubilidade. Na etapa de separação, a solubilidade da mistura multicomponente no solvente, representa a quantidade de extrato em equilíbrio termodinâmico real com o solvente e, pode ser determinada pelos métodos tradicionais usados em estudos de equilíbrio de fases.

Rodrigues et al. (2002) estudaram a aplicação do método dinâmico para medir a solubilidade em sistemas pseudoternário de matéria-prima vegetal (estrutura celulósica + soluto) e CO<sub>2</sub>. Os dados experimentais foram medidos em dois laboratórios independentes e três espécies vegetais foram estudadas: cravo da Índia, eucalipto e gengibre. A solubilidade para o sistema cravo/CO<sub>2</sub> variou de 0,220 a 0,277 kg extrato/kg CO<sub>2</sub> para isoterma de 288,15 K e faixa de pressão de 66 - 100 bar. A solubilidade do gengibre variou de  $2,01 \times 10^{-3}$  a  $7,20 \times 10^{-3}$  kg extrato/kg CO<sub>2</sub> para pressão de 100 - 300 bar, e temperaturas de 298,15 - 313,15 K. A solubilidade do eucalipto para a isobárica de 66,7 e temperaturas de 283,15 - 298,15 K variou de  $3,95 \times 10^{-3}$  a  $4,07 \times 10^{-3}$  kg extrato/kg CO<sub>2</sub>.

Dados experimentais de solubilidade de alguns óleos vegetais e, principalmente, de alguns componentes de óleos vegetais, como ácidos graxos e triglicerídeos puros, em CO<sub>2</sub> supercrítico estão disponíveis na literatura. Alguns destes dados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Dados de solubilidade de óleos vegetais e de alguns dos constituintes puros destes, em CO<sub>2</sub> supercrítico.

Pressão (bar)	T = 313 K					T = 318 K					T = 328 K				
	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300
Ácido Mirístico (1)	0,550	2,170	4,030	5,830											
Ácido Mirístico (2)		3,200	4,200	6,800											
Ácido Palmítico (1)	0,080	0,290	0,440	0,600											
Ácido Palmítico (2)												0,780	2,140	3,780	5,700
Ácido Oleico (2)		0,753	1,427	1,850			0,641	1,415	1,950						
Ácido Oleico (3)						0,080	0,735	1,331							
Tripalmitina (1)		0,013	0,028	0,044	0,050										
Trioleina (4)		0,300	0,530	0,680				0,265	0,495	0,700			0,175	0,410	0,690
Óleo de soja (5)	0,046	0,177	0,379		0,910										
Óleo de colza (6)						0,044	0,122	0,367							
*Óleo de oliva (7)	0,270	0,667	0,885												

\* Óleo com alto teor de ácidos graxos livres.

(1) BAMBERGER et al, 1988; (2) MAHESWARI et al 1992; (3) FOSTER, YUN & TING, 1991; (4) NILSSON & HUDSON, 1993; (5) QUIRIN, 1982; (6) KING et al, 1987; (7) GONÇALVES et al, 1991.

Fonte: FRANÇA, 1999.

Trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido de obter correlações dos dados experimentais de solubilidade, que possam ser úteis na elaboração de projetos. A forma de abordagem com fundamentação teórica mais usada é fazendo uso de equações de estado cúbicas como Peng-Robson, Redlich-Kwong e outras. Neste caso, é considerado o equilíbrio entre as fugacidades do componente  $i$  na fase rica em solvente (I) e na fase rica em soluto (II).

$$f_i^I = f_i^{II} \quad \text{ou} \quad (\psi_i x_i)^I = (\psi_i x_i)^{II} \quad (7)$$

Tendo-se o coeficiente de fugacidade dado por King & Cachapole, (1993):

$$\ln \psi_i = \ln \psi_i^0 + \ln \frac{P^0}{P} + \int_{V_m^0}^{V_m} \left[ -\frac{1}{RT} n \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \right] dV_m \quad (8)$$

Onde,  $n \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}}$  é obtido da equação de estado.

Em se tratando de misturas complexas, como óleos vegetais, ou até de componentes puros destes, como triacilgliceróis, ácidos graxos e carotenos, a utilização de equações de estado no ajuste dos dados experimentais tem como fator negativo a falta de valores experimentais dos parâmetros necessários, como pressão de vapor e propriedades críticas. A utilização de valores obtidos por métodos de contribuição de grupo tem sido o caminho seguido para preencher esta lacuna (FRANÇA, 1999).

Outro fator a ser considerado é o sistema em equilíbrio. Apesar de alguns componentes dos óleos vegetais serem líquidos, nas condições usadas, estes estão impregnados na matriz sólida e, portanto, deve se comportar como sólido, principalmente com relação a pequena quantidade de solvente solubilizado na fase rica em soluto (FRANÇA, 1999).

Quando um componente sólido puro se dissolve num solvente supercrítico, a concentração do soluto no solvente é:

$$y_i = \frac{P_i^0}{P \psi_i} \exp \left[ \frac{V_m^S (P - P_i^0)}{RT} \right] \quad (9)$$

Onde, o coeficiente de fugacidade,  $\psi_i$ , é obtido da Equação 8.

Outra forma de abordagem é feita, considerando o equilíbrio químico numa suposta reação química (CHRASTILL, 1982), onde uma molécula de soluto “A” reage com “k” moléculas do solvente “B”, ou seja:



Com

$$K_{eq} = \frac{[AB_k]}{[A][B]^k} \quad (11)$$

Ou

$$\ln K_{eq} + \ln[A] + k \ln[B] = \ln[AB_k] \quad (12)$$

Onde, as grandezas entre colchetes representam as concentrações molares.

O modelo assume que:

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta H_{solv}}{RT} + q_s \quad (13)$$

Sendo  $\Delta H_{solv}$ , o calor de solvatação e  $q_s$ , uma constante.

$$\ln[A] = \frac{\Delta H_{vap}}{RT} + q_v \quad (14)$$

Sendo  $\Delta H_{vap}$ , o calor de solvatação e  $q_v$ , uma constante.

$$[A] = \frac{\rho}{M_B} \quad (15)$$

Com  $\rho$ , massa específica do gás, e g/L.

$$[AB_k] = \frac{c}{M_A + kM_B} \quad (16)$$

Com  $c$ , solubilidade, em g/L.

Que substituídas na Equação 12, resulta na seguinte equação final:

$$c = \rho^k \exp \left[ \frac{a}{T} + b \right] \quad (17)$$

Onde,  $k$  é um número de associação,  $a = \Delta H/R$ , com  $\Delta H \approx \Delta H_{\text{solv}} + \Delta H_{\text{vap}}$ , representando o calor total de reação, e  $b = \ln(M_A + kM_B) + q - k \ln M_B$ .

Del Valle & Aguilera (1988) utilizaram esta equação para correlacionar dados de solubilidade de óleos vegetais em  $\text{CO}_2$  supercrítico, a pressões entre 150 e 680 bar para o óleo de soja, entre 230 e 670 bar para o óleo de girassol, entre 750 e 11020 bar para o óleo de algodão e a 264 bar para o óleo de milho. Para otimizar o ajuste foi introduzido mais um termo na equação, com a justificativa de compensar a variação do calor de vaporização com a temperatura. A equação que melhor ajustou os dados de solubilidade de óleos vegetais em  $\text{CO}_2$  supercrítico ficou com a forma:

$$\ln c = 40,361 - \frac{18708}{T} + \frac{2186840}{T^2} + 10,724 \ln \rho \quad (18)$$

Cabral (1993) calculou a solubilidade de óleo essencial em dióxido de carbono usando a equação de estado de Peng-Robinson. Os parâmetros de interação binários foram ajustados a partir de dados experimentais de solubilidade e/ou equilíbrio de fases dos componentes puros do óleo e suas misturas binárias em  $\text{CO}_2$ . Uma técnica de contribuição de grupo também foi utilizada. Araújo et al (1993), também utilizaram a mesma técnica, para ajustar dados experimentais de solubilidade do óleo de tucumã.

Sistemas complexos podem ser simplificados considerando-se o soluto como uma substância pseudo-pura. A solubilidade do composto pseudo-puro no solvente supercrítico pode ser determinada a partir da etapa de taxa de extração constante (CYGNAROWICZ-PROVOST et al, 1995).

#### 2.7.4 Difusividade

Em processos para os quais o material vegetal tenha sido adequadamente preparado, o fenômeno convectivo predomina. No entanto, os efeitos difusionais na fase sólida serão sempre importantes para a etapa final do processo, quando a extração dos solutos ocorre a partir de células intactas (CARVALHO JUNIOR, 2004).

Uma das vantagens da EFS é que a difusividade de massa, ou coeficiente de difusão, é maior do que em solventes líquidos convencionais. Entretanto, a escassez de dados experimentais tem dificultado o desenvolvimento de modelos teóricos ou empíricos para a predição da difusividade,  $D_{AB}$ . Devido a alta pressão envolvida, estes sistemas são altamente não ideais e, portanto, não são literalmente descritos por modelos matemáticos preditivos (LIONG, WELLS & FOSTE, 1991). Apesar desta deficiência teórica e experimental, existem duas abordagens principais para a predição de  $D_{AB}$  em sistemas a alta pressão (CATCHPOLE & KING, 1994).

A primeira abordagem é baseada na teoria cinética, derivada do modelo de autodifusão de Enskog, que representa uma tentativa teórica de prever o efeito da pressão na difusividade de gases densos. Nesta teoria admite-se que o gás é constituído por esferas rígidas e a correlação é baseada no diâmetro molecular médio entre as partículas de soluto e solvente (LIONG, WELLS & FOSTE, 1991), em que considera-se que o gás denso se comporte como o gás a baixa pressão, exceto pela frequência de colisões entre as partículas, maior no caso dos fluidos supercríticos. Assim, esta abordagem prevê o comportamento da difusão a alta pressão através da difusividade à baixa densidade (ESQUIVEL, 1994).

No entanto, o maior número de dados experimentais disponíveis na literatura tem indicado que valores para a difusividade preditos por correlações baseadas na teoria da esfera rígida apresentam grandes desvios em relação aos dados experimentais e, portanto esta teoria falha quando em condições de altos valores de viscosidade de solvente (altas pressões) (DEBENEDETTI, 1984; CHEN, 1983).

A segunda abordagem é baseada na teoria heterodinâmica, a partir de uma equação modificada de Stokes-Einstein, da qual inúmeras correlações para  $D_{AB}$  são derivadas. De acordo com esta teoria, as correlações requerem a predição da viscosidade do solvente a uma dada condição de temperatura e pressão, e uma

estimativa do volume molar do soluto, tanto no ponto de ebulição como no ponto crítico (CATCHPOLE & KING, 1994).

A correlação baseada na teoria hidrodinâmica mais empregada para a predição de  $D_{AB}$  em sistemas com fluido supercrítico é a correlação de Wilke-Chang, que foi determinada para prever a difusividade em líquidos, e que estima  $D_{AB}$  a baixas pressões à diluição infinita (RIAZI & WHITSON, 1993). A equação de Wilke-Chang é representada pela Equação 19.

$$D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_{m,A}^{0,6}} \quad (19)$$

### 2.7.5 Coeficiente de transferência de massa

Como o comportamento do escoamento em leito fixo é complexo, torna-se necessário o desenvolvimento de correlações semiempíricas que descrevam a transferência de massa entre as fases soluto e solvente. O coeficiente de transferência de massa, que é representado pelo número de Sherwood nas correlações empíricas, é uma função de fatores como densidade e viscosidade do solvente, difusividade (na temperatura e pressão do sistema), porosidade do leito, tamanho da partícula e velocidade do solvente (taxa de escoamento de solvente) (FERREIRA, 1996).

Na faixa de pressão e temperatura de EFS não existe uma correlação genericamente empregada para a predição do coeficiente de transferência de massa. As correlações adimensionais conhecidas, desenvolvidas para líquidos, provavelmente não são aceitáveis para prever a cinética de transferência de massa nestes sistemas, pois o comportamento dos gases densos é altamente não ideal (FERREIRA, 1996).

Zehnder & Trepp (1993) descreveram dois métodos para a determinação do coeficiente de transferência de massa:

1 Método “não estacionário” que define coeficiente de transferência de massa através da avaliação da variação da concentração de soluto na fase solvente, com o tempo de extração (em um ponto fixo do extrator).

2 Método “quasi-estacionário” que utiliza os valores da força motriz de concentração de soluto na fase supercrítica, entre a entrada e saída do extrator.

## 2.8 AS MATRIZES VEGETAIS

Durante as últimas décadas tem havido um crescente interesse pela utilização de substâncias de origem vegetal, considerando que muitas plantas produzem um amplo espectro de metabólitos que são de interesse para as indústrias farmacêutica, cosmética e/ou alimentícia (PHILLIPSON, 2001; SUFFREDINI et al., 2004). O Brasil tem um papel muito importante neste campo, já que possui a maior diversidade vegetal do mundo, com mais de 55000 espécies conhecidas, dentre um total de 350000 a 550000 aproximadamente (NODARI & GUERRA, 2001).

No presente trabalho são utilizadas três matérias-primas: a polpa desidratada de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), a polpa da pupunha (*Guilielma speciosa*) e a amêndoa do babaçu (*Orbignya speciosa*) palmáceas da região amazônica, mas sendo o açaí uma oleaginosa com alto teor de óleo e pouca fibra, a pupunha com um teor de óleo razoável e uma quantidade de fibras considerada e o babaçu com teor de óleo elevado, no entanto sendo uma amêndoa. Essas características distintas podem ser estendidas a outras oleaginosas com o mesmo aspecto físico, e então estender os parâmetros ajustados de modelos de transferência de massa via CO<sub>2</sub> supercrítico a oleaginosas com características semelhantes, visando estabelecer um processo único, rápido e rentável.

### 2.8.1 O açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)

O açaí (*Euterpe oleracea*) é encontrado facilmente na região norte, apresenta grande importância cultural e tem forte impacto sobre os hábitos sócio-econômico da população. O açaí é muito utilizado na alimentação, promovendo efeitos benéficos associados ao elevado conteúdo de compostos fenólicos (ROGEZ, 2000).

As palmeiras do açaí na fase adulta possuem estipes de 3 a 20 m de altura e 7 a 18 cm de diâmetro, suas folhas são compostas, pinadas com arranjo espiralado de 40 a 80 pares de folíolos. A inflorescência do tipo cacho possui flores estaminadas e pistiladas. A disposição dessas flores é ordenada em tríades

deixando sempre uma flor feminina ao lado de duas flores masculinas (NASCIMENTO, 2008).

O açazeiro é aproveitado pelos habitantes amazônicos em todos seus componentes: raízes, estipes, folhas, inflorescência e frutos (Fotografia 1A e 1B), sendo o palmito e os frutos os de maior destaque (JARDIM ; ANDERSON, 1987).

Fotografia 1A e 1B - O açazeiro (1A). Detalhe dos cachos e frutos de açaí (1B).

Fotografia 1A



Fotografia 1B



**Fonte 1A e 1B:** Adaptado de <http://www.arara.fr/BBACAI.html>.

O açaí sempre teve importância no estuário do Rio Amazonas, onde é nativo e oligárquico em áreas que sejam úmidas e diariamente inundadas. Essa importância é ratificada pelo alto consumo da polpa obtida do fruto ('vinho'), que chega a 400 t do 'vinho' durante a safra somente na cidade de Belém (ROGEZ 2000).

O 'vinho' de açaí (polpa diluída em água com cerca de 12,5% de sólidos) apresenta em torno de 2,4% de proteínas e 5,9% de lipídios em sua composição (POZO-INSFRAN, BRENES e TALCOTT, 2004), sendo este óleo composto de 60% de ácido oleico, 22% de ácido palmítico, 12% de ácido linoleico, 6% de ácidos palmitoleico e esteárico assim como traços de outros ácidos graxos (PACHECO-PALENCIA, MERTENS-TALCOTT e TALCOTT, 2008), além disso, o açaí é altamente energético, rico em minerais e em vitaminas E e B1 como descrito na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química encontrada em um litro de polpa de açaí com 12,5% de sólidos solúveis.

Componente	PROCEDÊNCIA	
	Pará	Maranhão
Lipídios totais (g)	62,4	40,7
Proteínas (g)	14,5	19,8
Açúcares totais (g)	3,8	4,8
Fibras totais (g)	32,1	43,8
Cálcio (mg)	417,5	596,3
Fósforo (mg)	210,0	322,5
Magnésio (mg)	161,3	157,5
Sódio (mg)	123,8	235,0
Potássio (mg)	915,0	1000,0
Cobre (mg)	1,8	2,8
Ferro (mg)	3,7	6,4
Zinco (mg)	1,9	3,7
Manganês (mg)	10,8	10,2

Fonte: CAROLINE (1999) apud OLIVEIRA et al., (2002).

### 2.8.2 A pupunha (*Bactris gasipaes*)

A Região Norte do Brasil se caracteriza por uma disponibilidade de frutos ricos em pró-vitamina A, entre eles destaca-se a pupunha (*Bactris gasipaes*) (YUYAMA & COZZOLINO, 1996).

A pupunheira, da família das palmáceas, é uma planta multicaule, nativa dos trópicos úmidos da Amazônia. Produz frutos comestíveis de sabor muito apreciado na região e, definitivamente, integrados aos hábitos alimentares da população amazônica (FERREIRA & PENA, 2003). Os frutos, geralmente consumidos após cozimento em água e sal, podem também ser utilizados na fabricação de farinhas para usos variados, representando uma fonte de alimento potencialmente nutritiva, por causa do seu alto conteúdo de carotenóides biodisponíveis (YUYAMA et al., 1991; GOIA, 1992). A polpa dos frutos tem composição característica como a mostrada na Tabela 5, mas pode variar dependendo da espécie.

Tabela 5 - Composição de diferentes tipos de pupunha.

<b>(%) PERCENTUAL EM BASE SECA</b>						
Tipo	Umidade	Proteínas	Lipídeos	Fibras	Cinzas	Carboidratos
1	55,7	23,0	6,9	9,3	1,3	59,7
2	49,9	11,5	9,8	2,8	2,4	73,7
3	56,7	8,3	6,1	3,6	2,1	79,9
4	61,8	8,7	8,0	0,9	1,4	81,0
5	58,0	12,9	7,7	0,9	1,6	77,8
6	56,1	18,1	6,9	0,9	1,4	72,3
7	53,2	16,1	8,4	0,9	1,4	72,2
8	57,1	13,3	9,1	0,8	1,5	75,3

**Fonte:** CLEMENTE, 1991.

Os frutos da pupunheira apresentam forma de drupa, com mesocarpo carnoso, comestível, variando de 1,5 a 8,0 cm de comprimento por 1,5 a 9,0 cm de diâmetro. O cálice é persistente, podendo ser redondo, pré-dentado ou irregular, nas cores verde, vermelha, alaranjada ou amarela. O fruto geralmente tem forma ovóide, raramente redonda. A base do fruto varia de arredondada a côncava e o ápice pode ser arredondado, agudo, pontiagudo ou, ainda, não truncado. O pericarpo varia de espessura, facilidade para descascar e coloração, geralmente apresentando tonalidades de vermelho, alaranjado ou amarelo. O mesocarpo constitui de 60 a 95 % do peso do fruto e apresenta as mais diversas texturas, dependendo de seu conteúdo de água, óleo, fibras e amido. Sua coloração varia de acordo com a quantidade de caroteno que possui, indo do branco ao vermelho-alaranjado-intenso (MARTEL, 2002). A Fotografia 2A demonstra a forma dos cachos assim como sua palmeira e a Fotografia 2B mostra o fruto da pupunheira.

Fotografia 2A e 2B - Palmeira com cachos e frutos (2A). O formato da pupunha, o fruto inteiro e em corte (2B).

Fotografia 2A



Fotografia2B



**Fonte 2A:** Adaptado de <http://www.ceplac.gov.br/restrito/lerNoticia.asp?id=1839>.

**Fonte 2B:** Próprio autor.

O mesocarpo dos frutos de pupunha é rico em óleo não saturado que pode variar na proporção de 2,2 a 62 %. Clement e Arckoll (1991) relatam que, embora a pupunha não tenha sido domesticada para produção de óleo, pelos indígenas, têm sido encontradas pupunhas com altos índices de lipídeos. Citam os mesmos que pupunhas com altos índices de óleo significa que foram menos domesticadas e ocorrem mais em populações encontradas no leste, sudeste e nordeste da Bacia Amazônica. Os conteúdos de fibras também são altos nestas populações menos domesticadas, estando negativamente correlacionadas à quantidade de amido. Os frutos, geralmente, são grandes, com altos teores de amido e baixos níveis de óleo e fibras em populações mais domesticadas.

### 2.8.3 O babaçu (*Orbignya phalerata*)

O babaçuzeiro (*Orbignya phalerata*) é uma típica palmeira das matas de transição dos ecossistemas Amazônia/Cerrado e Amazônia/Caatinga, sendo de grande importância econômica, social e ambiental nestas regiões. Os produtos advindos dos babaçuais possibilitam renda para uma das camadas mais pobres da região amazônica e um dos entraves para a obtenção eficiente destes produtos é a colheita das amêndoas de babaçu, que atualmente se faz no sistema extrativista (ALBIERO; MACIEL; GAMERO, 2011).

O babaçu é uma palmeira monocaule, com até 20 m de altura e estipe liso medindo até 41 cm de diâmetro, frutos oblongos-elipsóides lisos, com 11,3 x 6,3 cm

de diâmetro, de coloração marrom na maturidade (MIRANDA, 2001). A época de frutificação do babaçu ocorre durante o ano todo, sendo que o pico da produção ocorre nos meses de agosto a janeiro e cada planta pode produzir até 6 cachos (MIRANDA, 2001). A Fotografia 3A mostra a forma dos cachos assim como dos frutos e amêndoa do babaçu e a Fotografia 3B mostra a palmeira do babaçu.

Fotografia 3A e 3B - A forma dos cachos com frutos e suas amêndoas (3A). A palmeira do babaçu (3B).

Fotografia 3A

Fotografia 3B



**Fonte 3A:** Adaptado de <http://www.arara.fr/BBBABACU.html> e <http://www.chicomuseu.com/2010/05/o-movimento-das-quebradeiras-decoco.html>.

**Fonte 3B:** [http://www.trekearth.com/gallery/South\\_America/Brazil/Northeast/Piaui/Teresina/photo1142599.htm](http://www.trekearth.com/gallery/South_America/Brazil/Northeast/Piaui/Teresina/photo1142599.htm).

O babaçu é um fruto de aproximadamente 8 a 15 cm de comprimento e 5 a 7 cm de largura, de forma ligeiramente oval. Quando maduro, o fruto desprende-se e cai no solo (WILHELMS, 1964 apud SOLER; VITALI; MUTO). A composição física do fruto indica quatro partes aproveitáveis: epicarpo (11%), mesocarpo (23%), endocarpo (59%) e amêndoa (7%) (EMBRAPA, 1984). A amêndoa corresponde de 6 a 8% do peso do fruto integral. As amêndoas estão envoltas por um tegumento castanho e são separadas umas das outras por paredes divisórias. Pesam, em média, de 3 a 4 g, e contêm entre 60 a 68% de óleo, podendo alcançar 72% em condições mais favoráveis de crescimento da palmeira. As amêndoas secas ao ar

contêm aproximadamente 4% de umidade e têm sido o componente do fruto mais intensivamente utilizado (WILHELMS, 1964 apud SOLER; VITALI; MUTO).

O fruto tem potencial em indústrias de cosméticos, obtenção de óleo comestível, margarinas, saboarias, velas, carvão, etanol, furfural, ácido acético, metanol, alcatrão, celulose, papel e álcool anidro. Da amêndoa pode-se obter; rações, ácidos graxos e glicerinias. Em escala comercial, somente o carvão e o óleo têm sido produzidos (MIRANDA et al., 2001)

O óleo do babaçu (rico em ácido láurico) é utilizado em larga escala na fabricação de sabão, sabonetes, e cosméticos em geral. Na culinária o uso é muito restrito, uma vez que não concorrem em preço e qualidade nutricional com outros óleos, como o de soja, girassol e amendoim. A torta gorda ou magra do babaçu, apesar de possuir qualidade inferior à da soja, ainda ocupa algum espaço nas formulações regionais de rações para animais (PORTO, 2004).

## 2.9 BALANÇO DE MASSA PARA UM ELEMENTO DE LEITO FIXO

O balanço diferencial de massa considera os fenômenos de transporte que ocorrem no processo, caracterizado pela variação da quantidade de extrato com o tempo e com a posição no extrator. A descrição dos fenômenos físicos que ocorrem durante o processo é importante para a compreensão dos modelos a serem apresentados. Geralmente são consideradas as duas fases existentes no sistema de extração:

1 Fase sólida, formada pela matriz da qual se pretende extrair o composto ou a mistura de compostos desejada;

2 Fase fluida, composta pelo solvente no estado supercrítico com o extrato nele dissolvido.

A matriz sólida forma um leito fixo no interior da coluna de extração, enquanto o solvente flui axialmente através da coluna, entretanto em contato com o sólido. Este contato proporciona o transporte de compostos da fase sólida para a fase fluida, por meio de uma série de fenômenos, tais como (MARTÍNEZ, 2005):

1 Difusão na matriz sólida;

2 Transferência de massa na interface sólido-fluido;

- 3 Dispersão no fluido supercrítico;
- 4 Convecção no fluido supercrítico.

As equações diferenciais de balanço de massa no leito de extração (equações 1 e 2) , quando resolvidas, fornecem curvas que expressam os perfis de massa de extrato em função do tempo.

## 2.10 MODELAGEM MATEMÁTICA DAS CURVAS GLOBAIS DE EXTRAÇÃO

A habilidade para prever as curvas globais de extração, conhecendo os parâmetros do processo, é de fundamental importância tanto no projeto como na otimização de uma planta industrial. A modelagem matemática é provavelmente a principal ferramenta de predição, que tem por objetivo a estimativa dos parâmetros envolvidos no processo (CONDORI, 2005).

De forma geral, os modelos matemáticos reportados na literatura pertencem a uma das categorias: (i) modelos empíricos e (ii) modelos baseados no balanço de massa diferencial das fases fluida e sólida (CONDORI, 2005).

Os modelos empíricos podem ser representados por equações do tipo exponencial (BARTON et al, 1992):

$$E = F \cdot X_R \cdot \left(1 - \frac{1}{e^{k_a t}}\right) \quad (20)$$

Ou isoterma de Langumuir (NAILK et al., 1989):

$$E = F \cdot X_R \cdot \left(\frac{t}{k_a + t}\right) \quad (21)$$

O modelo empírico representa bem as curvas de extração com formato hiperbólico (Tipo II). Entretanto, nestes modelos, as relações de equilíbrio termodinâmico e de mecanismos de transferência de massa estão englobados no parâmetro  $k_a$ . Assim, a extensão do modelo para diferentes condições de extração, àquelas usadas no ajuste, não é aconselhável (CONDORI, 2005).

Nos modelos baseados no balanço de massa diferencial, a modelagem é realizada sobre uma seção do leito cilíndrico de diâmetro  $d$  e altura  $H$ , representada pelas Equações 1 e 2.

Vários modelos matemáticos foram concebidos a partir do balanço de massa no leito de extração, sendo que muitos destes modelos têm sido apresentados na literatura para o cálculo da curva de extração. De maneira geral estes modelos consideram que na extração de um soluto a partir da matriz sólida, o extrato é formado principalmente por uma única substância, independente de sua composição química. Alguns modelos consideram a resistência à transferência de massa na fase fluída ou na fase sólida, como um controlador de processo e outros consideram as duas resistências simultaneamente. Os modelos matemáticos permitem generalizar os resultados experimentais, descrevendo os principais fenômenos de interesse através de uma equação ou um sistema de equações, que posteriormente poderão ser aplicados a condições de trabalho, diferentes daquelas inicialmente pesquisadas, possibilitando assim obter informações necessárias para dimensionamento de uma unidade de extração supercrítica.

Os modelos de Sovová (1994), Tan & Liou (1989), França & Meireles (2000) e Martinez (2003) são alguns destes modelos que serão abordados neste trabalho, sendo o modelo de Tan & Liou (1989) o de maior interesse aqui.

### **2.10.1 O modelo de Sovová**

Sovová (1994) propôs um modelo que despreza nas equações de balanço de massa, os termos referentes à dispersão axial na fase fluída, a difusão na fase sólida, o acúmulo na fase fluída e a variação da razão mássica do soluto na fase fluída com o tempo. O modelo emprega o coeficiente de transferência de massa na fase fluída para descrever o período de taxa de extração constante, e o coeficiente de transferência de massa na fase sólida para descrever a etapa na qual a resistência à transferência de massa interfacial começa a influenciar no processo (MOURA, 2004). Neste modelo a transferência de massa interfacial ocorre de formas diferentes, dependendo da disponibilidade ou não do soluto de fácil acesso ao solvente. Esta diferença se reflete no termo  $J(X,Y)$  do balanço de massa, que representa o fluxo de transferência de massa interfacial (MARTÍNEZ, 2005)

Segundo Sovová (1994), o soluto de difícil acesso só começa a ser extraído de uma determinada partícula quando o soluto livre na mesma partícula estiver esgotado, ou  $X_p = 0$  e  $X = X_k$ , ou seja o perfil da concentração do soluto na fase fluída é dividido em três etapas diferentes na EFS:

1 A primeira etapa considera que o soluto de fácil acesso ( $X_p$ ) disponível na superfície das partículas sólidas vai se esgotando ao longo do leito.

2 Na segunda etapa são retirados os solutos de difícil acesso ( $X_k$ ) presente no interior das partículas do sólido;

3 A partir deste momento se inicia a etapa final de extração denominada de etapa difusiva.

Portanto, as equações a seguir apresentam o balanço de massa nas fases fluída (Equação 28) e sólida (Equação 29) segundo Sovová (1994):

$$u \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{J(X, Y)}{\varepsilon} \quad (22)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{J(X, Y)\rho}{(1 - \varepsilon)\rho_s} \quad (23)$$

Onde:

$$J(X, Y) = k_{Y\alpha}(Y^* - Y) \text{ para } X > X_k \quad (24)$$

$$J(X, Y) = k_{X\alpha}X \left(1 - \frac{Y}{Y^*}\right) \text{ para } X \leq X_k \quad (25)$$

Onde  $k_{Y\alpha}$  e  $k_{X\alpha}$  são os coeficientes de transferência de massa nas fases fluída e sólida, respectivamente, e  $Y^*$  é a solubilidade do soluto no solvente.

As condições, inicial e de contorno para as equações de balanço de massa são:

$$X(z, t = 0) = X_0 \quad (26)$$

$$Y(z = 0, t) = 0 \quad (27)$$

A partir destas simplificações o balanço de massa é resolvido analiticamente e as equações a seguir mostram esta solução analítica:

Para  $t \leq t_{CER}$ , tem-se a Equação 28:

$$E(z = H, t) = Q_{CO_2} Y^* [1 - \exp(-Z)] \quad (28)$$

Para  $t_{CER} < t \leq t_{FER}$ , tem-se a Equação 29:

$$E(z = H, t) = Q_{CO_2} Y^* [1 - t_{CER} \exp(Z_w - Z)] \quad (29)$$

Para  $t > t_{FER}$ , tem-se a Equação 30:

$$E(z = H_B, t) = m_{SI} \left\{ X_0 - \frac{Y^*}{W} \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{WX_0}{Y^*} \right) - 1 \right] \exp \left[ \frac{WQ_{CO_2}}{m_{SI}} (t_{CER} - t) \right] \left( \frac{X_p}{X_0} \right) \right\} \quad (30)$$

Onde:

$$Z = \frac{m_{SI} k_{YA} \rho}{Q_{CO_2} (1 - \varepsilon) \rho_s} \quad (31)$$

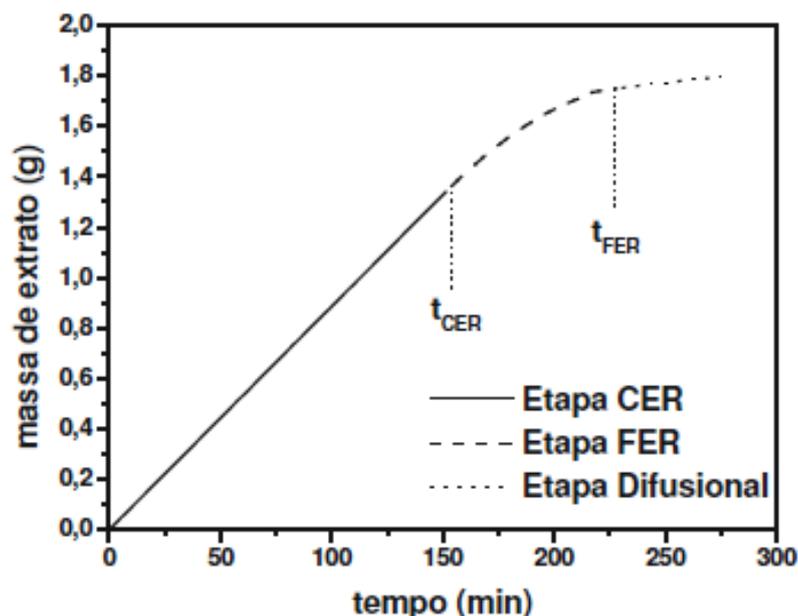
$$W = \frac{m_{SI} k_{XA}}{Q_{CO_2} (1 - \varepsilon)} \quad (32)$$

$$Z_w = \frac{ZY^*}{WX_0} \ln \left\{ \frac{X_0 \exp \left[ \frac{WQ_{CO_2}}{m_{SI}} (t_{CER} - t) \right] - X_k}{X_0 - X_k} \right\} \quad (33)$$

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{m_{SI}}{Q_{CO_2} W} \ln \left[ \frac{X_k + X_p \exp \left( \frac{WX_0}{Y^*} \right)}{X_0} \right] \quad (34)$$

A curva de EFS resultante desta solução está ilustrada no Gráfico 8:

Gráfico 8 - Curva de EFS obtida pelo Modelo de Sovová 1994.



Fonte: MARTÍNEZ, 2005.

O modelo de Sovová (1994) foi modificado por Sovová 2005, que incorporou ao modelo original a possibilidade de uso de relações de equilíbrio de fases específicas para cada sistema, além de considerar diferentes perfis de escoamento. Estas adaptações implicam, é claro, em um aumento do número de parâmetros ajustáveis e do conjunto de dados necessários para a aplicação do modelo.

### 2.10.2 O modelo de França e Meireles

Outra abordagem é apresentada por França & Meireles (2000) que, estudando a cinética de extração de óleos, ácidos graxos e carotenoides da fibra residual da prensagem da polpa de dendê, propuseram um modelo no qual o fluxo de massa na interface sólido-fluido é função da solubilidade de cada componente do extrato no solvente. Assim, o balanço de massa para a fase fluida, num elemento diferencial de volume do leito, é dado pela Equação 35:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + u \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{J(X, Y)}{\varepsilon} \quad (35)$$

Para o período de taxa de extração constante, a taxa de extração  $J(X, Y)$ , é definida aqui como uma constante de acordo com França & Meireles (2000), então:

$$J(X, Y) = \frac{S}{\rho} \quad (36)$$

Onde:

$$S = \sum_{i=1}^n S_i \quad (37)$$

$S$  e  $S_i$  são parâmetros relacionados à solubilidade de cada constituinte do óleo, ou seja,  $S_i$  ( $\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$ ) é uma função relativa à solubilidade do componente  $i$  que são considerados constantes no período de taxa de extração constante. Para as etapas seguintes os valores de  $S_i$  são considerados variáveis. A variação das funções de solubilidade, neste caso, é baseada na cinética de reações químicas de ordem a ser definida para cada componente (ordem zero ou primeira ordem). Este modelo é o único, entre os modelos da literatura, que trata o soluto, ou óleo volátil como uma mistura, e não como um único pseudocomponente.

Substituindo a taxa de extração definida pela Equação 36 na Equação 35, resulta a seguinte expressão para o balanço de massa na fase fluida:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + u \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{S}{\varepsilon \rho} \quad (38)$$

A solução da Equação 38, com as condições, inicial e de contorno da Equação 39 e 40 respectivamente, representa a variação de  $Y$  como o tempo de processo.

$$Y(z, t = 0) = 0 \quad (39)$$

$$Y(z = 0, t) = 0 \quad (40)$$

Portanto a equação resultante é:

$$Y = \frac{S}{u\varepsilon\rho} z \quad (41)$$

Este resultado pode ser expresso em termos de concentração na saída do extrator  $Y_S$ :

$$Y_S = \frac{SH}{u\varepsilon\rho} \quad (42)$$

Assim, a curva de extração pode ser obtida através da Equação 54, para o período de taxa de extração constante.

$$E = \int_0^t Q_{CO_2} Y_S dt = \frac{Q_{CO_2} H S_C}{u\varepsilon\rho} t \quad (43)$$

Onde  $S_C$  representa o termo de solubilidade no período de taxa de extração constante.

Na modelagem, os autores descreveram a variação da concentração de ácido oleico e trioleína no extrato com cinéticas de reação de primeira ordem, e variação da concentração de caroteno com a cinética de reação de ordem zero, obtendo os ajustes razoáveis do modelo às curvas experimentais.

### 2.10.3 O modelo de Martinez

O modelo de Martinez et al. (2003) considera o extrato como uma mistura de vários grupos de compostos, classificados de acordo com sua função química. Este modelo foi aplicado para descrever os resultados experimentais do extrato de gengibre, considerando o extrato como pseudo composto ou como uma mistura de grupos de compostos. Os autores implantaram uma nova função para substituir o termo  $S_i$  do modelo de França & Meireles (2000). A equação logística de Verhulst (1838), originalmente usada para descrever o crescimento de populações, foi usada para modelar a extração de cada grupo de compostos do extrato, conforme mostra a Equação 44:

$$S_i(t) = \frac{A_i b_i \exp[b_i(t_{mi} - t)]}{\{1 + \exp[b_i(t_{mi} - t)]\}^2} \quad (44)$$

Onde  $t$  é o tempo de extração;  $A_i$ ,  $b_i$  e  $t_{mi}$  são parâmetros ajustáveis do modelo.

O balanço de massa para a fase fluida pode ser expresso pela Equação 45, onde o termo  $J(X, Y)$  é dado pelas Equações 36, 37 e 44.

$$u \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{J(X, Y)}{\varepsilon} \quad (45)$$

Usando a condição inicial  $Y(z = 0) = 0$  e integrando a Equação 45, tem-se na saída do extrator:

$$Y(z = H) = \frac{H}{u\varepsilon} \sum_{i=1}^n S_i \quad (46)$$

Integrando agora a Equação 46 com a condição inicial  $m(z = H, t = 0) = 0$ , tem-se a equação da curva de extração para cada grupo de compostos:

$$E_i(z = H, t) = \frac{X_{0i} m_t}{\exp(b_i t_{mi})} \left\{ \frac{1 + \exp(b_i t_{mi})}{1 + \exp[b_i(t_{mi} - t)]} - 1 \right\} \quad (47)$$

Os parâmetros  $b_i$  e  $t_{mi}$  são ajustáveis, enquanto  $A_i$  pode ser calculado em função do valor de  $X_0$ , a fração de soluto total disponível, que é um dado experimental e  $m_t$ , a massa da matéria prima Utilizando dados de composição do óleo de pimenta-do-reino da literatura. Martínez et al. (2001) modelaram o processo considerando o óleo como uma mistura de quatro grupos de compostos (monoterpenos, monoterpenos oxigenados, sesquiterpenos e sesquiterpenos oxigenados), e obtiveram bons ajustes para as curvas de extração. O modelo logístico também foi aplicado com sucesso por Martínez et al. (2003) a dados de extração de oleoresina de gengibre, tratando novamente o extrato como uma mistura de quatro grupos de compostos.

#### 2.10.4 O modelo de Tan e Liou

O Modelo de Tan & Liou (1989) descreve a transferência de massa interfacial como uma cinética de primeira ordem, tendo como coeficiente de dessorção seu único parâmetro ajustável. Os autores consideram a extração como processo dominado pela dessorção de analitos. A difusão não influencia a cinética de extração. Os termos referentes à dispersão axial e a difusão são desprezados, pois segundo os autores, estes fenômenos não influenciam significativamente no processo. O balanço de massa deste modelo é descrito pelas seguintes equações:

$$\varepsilon\rho\frac{\partial Y}{\partial t} + u\rho\frac{\partial Y}{\partial z} = -(1 - \varepsilon)\rho_s\frac{\partial X}{\partial t} \quad (48)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -k_d X \quad (49)$$

A Equação 48 descreve o balanço de massa na fase fluida e a Equação 49 representa o balanço de massa na fase sólida,  $k_d$  é a constante de dessorção. Esta constante é o único parâmetro que deve ser ajustado no modelo de Tan & Liou (1989) para a adequação do mesmo aos dados experimentais.

Para a resolução destas equações, as condições, inicial e de contorno são as seguintes:

$$Y(z, t = 0) = 0 \quad (50)$$

$$Y(z = 0, t) = 0 \quad (51)$$

$$X(z, t = 0) = X_0 \quad (52)$$

Assim, a solução das equações 48 e 49, na razão mássica do extrato no solvente na saída do extrator, em função do tempo é visto na Equação 53.

$$Y(z = H, t) = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} X_0 \frac{\rho_s}{\rho} \left[ \exp\left(\frac{k_d \varepsilon H}{u}\right) - 1 \right] \exp(-k_d t) \quad (53)$$

A curva de extração a ser obtida pelo modelo deve apresentar a massa de óleo na saída do extrator em função do tempo de extração. Esta massa pode ser obtida resolvendo-se a integral:

$$E(z = H, t) = \int_0^t Y(z = H, t) Q_{CO_2} dt \quad (54)$$

Substituindo a Equação 53 na Equação 54 e resolvendo a integral, tem-se a equação da massa de extrato acumulado em função do tempo de extração:

$$E(z = H, t) = \frac{A}{k_d} [1 - \exp(k_d B)] [\exp(-k_d t) - 1] \quad (55)$$

Onde:

$$A = Q_{CO_2} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} X_0 \frac{\rho_s}{\rho} \quad (56)$$

$$B = \frac{\varepsilon H}{u} = \frac{\varepsilon H S \rho}{Q_{CO_2}} \quad (57)$$

Tan & Liou (1989) também analisaram o efeito da temperatura de processo no valor da constante de dessorção  $k_d$ , e observaram que a equação de Arrhenius poderia ser usada para expressar a relação com a temperatura:

$$k_d = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (58)$$

Araujo et al. (2000) aplicaram o modelo de Tan & Liou (1989) a dados de extração de óleo de pupunha, com dióxido de carbono supercrítico, obtendo curvas que se ajustaram aos dados experimentais, e observaram que a constante de dessorção  $k_d$  é dependente da solubilidade do óleo no solvente, da temperatura do processo e do pré-tratamento da matéria-prima.

### 3 MATERIAS E MÉTODOS

#### 3.1 MATÉRIA-PRIMA

Três matérias-primas foram utilizadas nos experimentos de extração com fluido supercrítico para o levantamento dos dados da cinética de extração: polpa de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), polpa de pupunha (*Guilielma speciosa*) e amêndoa de babaçu (*Orbignya speciosa*).

A polpa de açaí foi obtida através da liofilização do vinho de açaí (açaí grosso, com cerca de 15 % de sólidos totais), adquirido no comércio de Belém.

A polpa de pupunha foi obtida a partir de frutos adquiridos na região metropolitana de Belém, através de despulpamento manual.

As amêndoas de babaçu foram obtidas a partir dos frutos oriundos do município de São Bento - MA onde foram quebrados e suas amêndoas congeladas para transporte.

#### 3.2 PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA

As matérias-primas foram submetidas à pré-tratamento para obter-se um melhor condicionamento ao processo de extração supercrítica.

##### 3.2.1 O açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)

O açaí em pó foi obtido por liofilização através de Liofilizador (Terroni, mod. LS6000), mostrado na Fotografia 4.

Fotografia 4 - Liofilizador utilizado no pré-tratamento do açaí.



Fonte: Próprio autor.

O processo de liofilização consistiu no acondicionamento da polpa desta matéria-prima nas bandejas do liofilizador, onde foi congelado em freezer comercial (Esmaltec, mod. EFH500 484 L) na temperatura de  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por 24 horas. Depois deste intervalo de tempo a polpa congelada junto às bandejas foi acondicionada no liofilizador e submetido às condições de operação a uma pressão de  $120\text{ }\mu\text{mHg}$ , e temperatura do condensador a  $-51^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas. O pó de açaí resultante foi armazenado em potes plásticos devidamente lacrados e congelado em freezer vertical (Gelopar, mod. GPTU 330 L). A Fotografia 5 mostra o aspecto desta matéria-prima.

Fotografia 5 - Polpa de açaí liofilizado.



Fonte: Próprio autor.

### 3.2.2 O babaçu (*Orbignya speciosa*)

Diferentemente do açaí, a amêndoa do babaçu sofreu processos diferentes no seu pré-tratamento, sendo submetido à moagem, prensagem e secagem. Como esta amêndoa é revestida por uma casca fina, porém rígida (Fotografia 6), a moagem foi feita antes da secagem, uma vez que a sua natureza dificultaria a sua desidratação no processo de secagem.

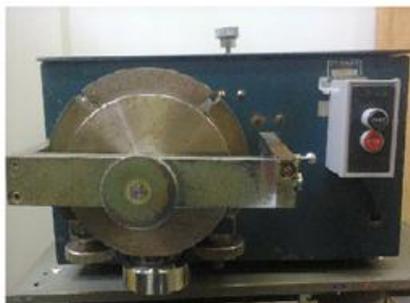
Fotografia 6 - Amêndoa de babaçu.



Fonte: Próprio autor.

A moagem da amêndoa do babaçu foi realizada no Laboratório de Medidas Físicas (LAMEFI) e o equipamento utilizado foi o moinho de facas para laboratório, do tipo rotor Willye (Alpax, mod. Ls Willy) apresentado na Fotografia 7.

Fotografia 7 - Moinho de facas utilizado na moagem da amêndoa de babaçu.



**Fonte:** Próprio autor.

O material moído foi seco em estufa de circulação (Fabbe, mod. 170) a 60 °C durante 48 horas. Este intervalo de tempo foi o suficiente para que o teor de água ficasse abaixo de 10%, o qual de acordo com a literatura é o valor máximo admitido para um bom desempenho nas EFS. O material após seco foi submetido à prensagem, em prensa hidráulica (Marconi, mod. MA098) devido ao seu alto teor de óleo, que dificultaria o processo de extração no que diz respeito ao tempo e vazão do solvente no processo, ou seja, um alto teor de óleo requer um maior tempo de extração, o qual foi de 4 horas para os experimentos, ou uma vazão de solvente acima da vazão de trabalho, que foi de 10 L/min.

A torta resultante da prensagem, ainda contendo alto teor de óleo como mostra a Fotografia 8, foi novamente seca em estufa de circulação (Fabbe. mod. 170), seguindo o mesmo procedimento da primeira secagem.

Fotografia 8 - Amêndoa de babaçu moída.



**Fonte:** Próprio autor.

O acondicionamento da torta seca foi feito sobre vácuo em sacos transparentes e congelado em freezer vertical (Gelopar, mod. GPTU 330 L).

### 3.2.3 A pupunha (*Bactris gasipaes*)

Esta matéria-prima devido a suas características foi submetida à secagem e moagem, como pré-tratamento para a EFS.

A secagem da pupunha foi feita em estufa de circulação (Fabbe, mod. 170), seguindo o mesmo procedimento do item 4.2.3 usado para o babaçu. Para esta secagem o fruto da pupunha *in natura* foi descascado e despulpado manualmente. A polpa adquirida foi cortada em cubos e levada a estufa, como mostra a Fotografia 9.

Fotografia 9 - Pupunha despulpada sendo seca em estufa de circulação.



**Fonte:** Próprio autor.

A moagem da polpa de pupunha seca foi realizada no Laboratório de Operações de Operações (LAOS) e o equipamento utilizado foi o moinho de faca para laboratório do tipo Willye (Tecnal, mod. TE-650), como mostra a Fotografia 10.

Fotografia 10 - Moinho utilizado na moagem da polpa de pupunha seca.



**Fonte:** Próprio autor.

A exemplo do babaçu, a polpa moída da pupunha sofreu novamente o processo de secagem que já foi descrito anteriormente. Este material foi envasado sobre vácuo e congelado em freezer vertical (Gelopar, mod. GPTU 330 L). A Fotografia 11 mostra a polpa de pupunha moída.

Fotografia 11 - Polpa de pupunha obtida após moagem.



**Fonte:** Próprio autor.

Cabe resaltar aqui que a segunda secagem feita tanto para a amêndoa do babaçu como para a polpa de pupunha para garantir um teor de água baixo visto que a umidade do ambiente é alta, o que poderia acarretar numa absorção de água por parte das matérias primas durante a moagem. Logo, para garantir um bom desenvolvimento dos experimentos de extração optou-se por essa segunda secagem.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Para caracterização do material pré-tratado, a ser utilizado nos experimentos de extração, foram feitas análises de teor de água e de óleo, as quais são descritos nos itens 4.3.1 e 4.3.2.

#### 3.3.1 Determinação do teor de água

A determinação do teor de água foi feita utilizando-se uma estufa microprocessada de circulação forçada de ar (Quimis, mod. Q314M242) a uma temperatura de 105 °C, até obter-se peso constante das amostras, segundo o Método 935.29 da AOAC (2002).

Foram colocados 5 g de amostra de cada matéria-prima moída em três cadinhos devidamente preparados (triplicata). A massa dos cadinhos com amostra durante o ensaio foi pesada até peso constante e logo em seguida foram retirados da estufa e colocados em dessecador de vidro com sílica durante uma hora, ou seja, até o alcance de equilíbrio térmico com o ambiente. Os cadinhos foram pesados e teor de água foi calculado de acordo com a Equação 60:

$$TA = \frac{m_a - m_{a.s.}}{m_a} \times 100 \quad (60)$$

Nesta equação,  $m_a$  é a massa da amostra,  $m_{a.s.}$  a massa de amostra seca.

### 3.3.2 Determinação do teor de óleo

O teor de óleo (TO) nas matérias-primas foi determinado através da quantificação do extrato etéreo na extração Soxhlet, conforme Método 963.15 da AOAC (2002).

Para a análise no açai utilizou-se um aparelho padrão determinador de lipídeos (Tecnal, mod. TE044), mostrado na Fotografia 12A.

Para a análise no babaçu e pupunha foi utilizada a extração via Soxhlet convencional (Fotografia 12B).

Fotografia 12A e 12B - Determinador de lipídeos (12A). Conjunto de extração via Soxhlet (12B).

Fotografia 12A



Fotografia 12B



**Fonte 12A:** Próprio autor.

**Fonte 12B:** [http://cool.conservation-us.org/jaic/articles/jaic41-03-006\\_2.html](http://cool.conservation-us.org/jaic/articles/jaic41-03-006_2.html).

Tomou-se 5 g de amostra em triplicada de cada matéria-prima pré-tratada para a determinação do teor de óleo. Deixou-se durante 3 horas em refluxo, tempo necessário para a extração do óleo. Após o tempo de extração, os recipientes contendo óleo e resquícios de solvente orgânico, hexano, foram para a estufa a 60 °C durante 1 hora, para que todo o solvente fosse evaporado. Após este tempo os recipientes foram colocados em dessecador com sílica para entrarem em equilíbrio térmico com o ambiente. Pesaram-se estes recipientes em balança analítica (Shimadzu, mod. AY220) e obteve-se a percentual de lipídeos de acordo com a Equação 61:

$$TO = \frac{m_o}{m_a} \times 100 \quad (61)$$

Onde  $m_o$ , é a massa de óleo no balão e  $m_a$  a massa da amostra.

O teor de óleo foi determinado nas amostras de matérias-primas antes da extração via CO<sub>2</sub> supercrítico e depois desta extração. O teor de óleo depois da EFS é importante para determinar as perdas existentes durante o processo através do balanço de massa.

### 3.4 DETERMIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO LEITO

Para a análise do processo de EFS faz-se necessário o conhecimento de propriedades do leito fixo, como a massa específica do sólido e porosidade do leito, as quais foram calculadas através de métodos descritos na literatura, que são abordados nos itens 4.4.1 e 4.4.2 .

#### 3.4.1 Determinação da massa específica do sólido

A determinação da massa específica do sólido foi feita através da medida do volume ocupado por uma determinada massa de matéria-prima adicionada de água em um recipiente de volume fixo conhecido.

Tomou-se 15 g de amostra moída, colocou-se em um balão volumétrico de 50 mL e com uma pipeta de 50 mL, água foi sendo adicionada até completar o volume do balão. A mistura era deixada em repouso para se observar a variação do volume

de água no balão devido a absorção na matriz sólida e, em seguida, o volume era novamente completado, procedimento finalizado quando não era observado mais abaixamento do nível de água no balão. A massa específica do sólido foi então calculada pela Equação 65.

$$\rho_s = \frac{m_a}{V_b - V_a} \quad (65)$$

Onde:

$m_a$  é a massa da amostra;

$V_b$ , o volume do balão volumétrico;

$V_a$ , o volume de água gasto para completar o balão.

### 3.4.2 Determinação da porosidade do leito

Para a determinação da porosidade do leito é necessário o conhecimento da massa específica do sólido, obtida como descrito no item 4.4.1, e da massa específica aparente ( $\rho_a$ ) que foi calculada através da relação entre a massa de sólido usada no leito em cada experimento e o volume ocupado na coluna de extração.

Como foram feitos três ensaios para cada matéria-prima em cada pressão, 20, 25 e 30 MPa, o valor da massa utilizada nos cálculos para massa específica aparente do leito foi feito através da média das massas utilizadas em cada ensaio nas suas devidas pressões.

A partir dos valores de massa específica real e aparente calcula-se a porosidade do leito fixo ( $\varepsilon$ ), conforme a equação 66.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} \quad (66)$$

Como a massa usada em todos os experimentos teve aproximadamente o mesmo valor e ocupou o mesmo volume, o valor médio das três condições operacionais foi usado para representar a porosidade no modelo matemático de ajuste dos dados.

### 3.5 CÁLCULO DO DIÂMETRO MÉDIO DA PARTICULA

O diâmetro médio das partículas foi determinado de acordo com o Diâmetro Médio de Sauter, como mostra a Equação 67.

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{M_i}{d_{pi}}} \quad (63)$$

Onde  $M_i$  é a fração retida na malha e  $d_{pi}$ , o diâmetro médio entre as malhas que reteve e a que deixou passar:

$$d_{pi} = \frac{d_{\#} + d_{\#+1}}{2} \quad (64)$$

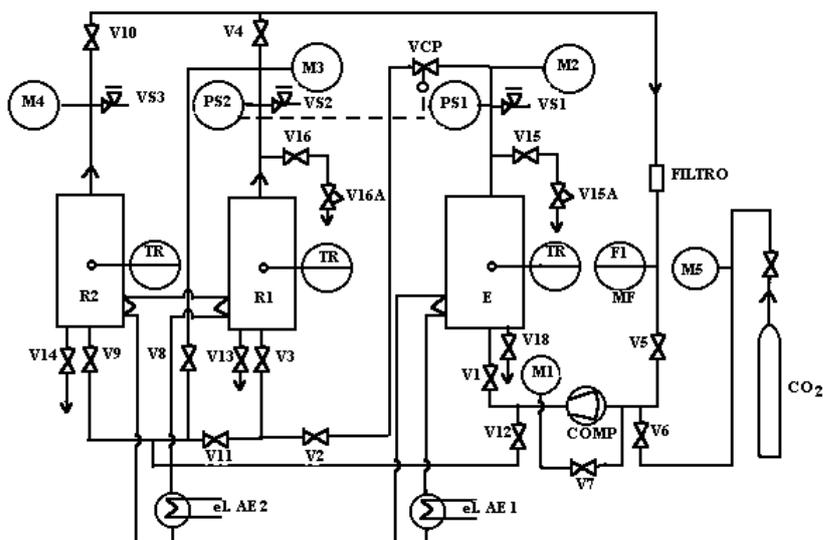
Para o levantamento de  $M_i$  e  $d_{pi}$  o material usado nos experimentos de extração, após cada operação, foram submetidos a uma análise granulométrica. Os materiais foram peneirados em peneiras da série Tyler, das quais foram escolhidas as de número 5, 10, 14, 20, 32, 48, 60, 65, 100 e 150 mesh, as quais foram colocadas em agitador de peneiras (Produtest, mod. G), com agitação moderada, durante 15 minutos, tempo necessário para separação completa das partículas. A quantidade de massa retida em cada peneira foi pesada em balança semi-analítica (Urano, mod. UD 1500/0,1 LE).

### 3.6 EXTRAÇÕES COM CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO

#### 3.6.1 A unidade de extração supercrítica

O Fluxograma 2 apresenta a unidade de extração supercrítica montada e localizada no Laboratório de Operações de Separação (LAOS) da UFPA.

Fluxograma 2 - Fluxograma da Unidade de Extração Supercrítica.



Fonte: Próprio autor.

Ela é constituída de um compressor de membrana marca HOFER (COMP), com capacidade de elevar a pressão de 100 a 350 bar, a uma vazão de até 20 g/s de CO<sub>2</sub>; três recipientes de aço com camisa de aquecimento, sendo um de 3,5 litros, chamado extrator (E) e dois de 1 litro cada, chamados recuperadores (R1 e R2), todos testados com pressão de 500 bar e temperatura de 20 °C; uma válvula redutora de pressão (VCP), marca KAMMER VENTILE, modelo 80.000 com controlador JUMO, com funcionamento manual ou automático; um medidor de vazão (MF), marca REONIK, série RHM, painel RHE05-23311, sensor RHM03-3F511, calibrado para vazões de até 30 g/s, com programa VTEDI21.P50/RHD066.91, feito pela METROVAL Mecânica e Medição LTDA, um painel elétrico com todos os comandos, incluindo um registrador gráfico com 6 canais, que registra as pressões e as temperaturas dos três recipientes, um registrador digital de vazão de gás, o controlador JUMO da válvula redutora de pressão e dois registradores digitais de pressão; um trocador de calor de casco e tubo e sistema de aquecimento constituído de dois aquecedores termostáticos, marca HAAKE, tipo N3, com dimensão 400 x 400 x 700 mm, operando com uma faixa de temperatura entre a ambiente e 150 °C com precisão de  $\pm 0,05$  °C, carregado com óleo termostático. Esta unidade é mostrada em detalhe na Fotografia 13. No entanto, as extrações foram feitas na

unidade esquematizada no Fluxograma 3, que é uma modificação da unidade de extração descrita.

Fotografia 13 - Unidade de extração supercrítica do LAOS/UFPA.

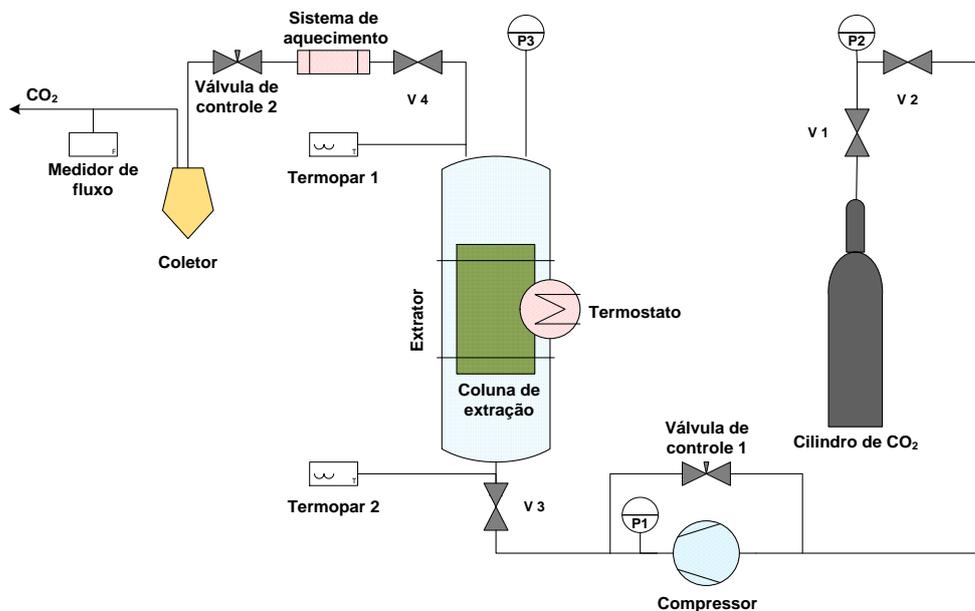


Fonte: SOUSA FILHO, 2007.

Esta modificação usada nos experimentos é constituída de um compressor de membrana (Andreas Hoffer, Mod. MKZ 120-50, Alemanha), com capacidade de elevar a pressão de 100 a 350 bar, a uma vazão de até 70 kg/h, um recipiente de aço com capacidade para 1000 cm<sup>3</sup>, com camisa de aquecimento (Metalwerkstatt, TUHH, Alemanha), usado como extrator, ou seja, o recuperador R1 foi transformado em extrator, dentro do qual era colocado a coluna de aço contendo o leito fixo, um recipiente de aço de 5 cm de diâmetro e 20 cm de altura, removível, usado como separador. Para manter constante a temperatura de operação dentro do extrator, foi usado um banho termostático (Haake Mess-Technik GmbH, Mod. N3, Alemanha). A temperatura do extrator na entrada e saída foi medida com um termopar Pt10Rh-Pt (Wika, mod. CTH 6450, tipo S), com precisão de  $\pm 0,05$  °C, e a pressão, através de um manômetro de Bourdon (Wika Alexander Wiegand GmbH, Mod. 332.30, 0 - 400 bar, Alemanha) com precisão de  $\pm 5$  bar. Para controlar a vazão do solvente foi usada duas válvulas agulhas, uma de 1/8" (V 4) (Autoclave Engineers, mod. 10V-2071, EUA) e outra micrométrica de 1/8" (Válvula de controle 2) (Autoclave Engineers, mod. 10VRMM2812, EUA). Com a redução de pressão nestas válvulas há uma abaixamento brusco da temperatura devido ao efeito Joule-Thompsom, o

que ocasiona o entupimento da linha e, assim o mal desempenho do processo de extração. Para evitar isto, foram adaptados dois aquecedores elétricos, um em cada válvula.

Fluxograma 3 - Planta de extração modificada.



Fonte: Próprio autor.

### 3.6.2 Adaptação do extrator

Para a formação do leito fixo no extrator foi utilizada uma coluna em aço inox, com diâmetro interno,  $d (\varnothing) = 2,7 \text{ cm}$  e altura,  $H = 14,3 \text{ cm}$ . A matéria-prima pré-tratada utilizada em cada experimento era devidamente pesada dentro desta coluna em balança semi-analítica (Shimadzu, mod. BL3200H) até completo preenchimento do seu volume. Na Fotografia 14 mostra-se a coluna utilizada nas extrações e a Fotografia 15A, 15B e 15C, mostra esta coluna preenchida com cada material pré-tratado.

Fotografia 14 - Coluna de extração utilizada nos experimentos cinéticos.



Fonte: Próprio autor.

Fotografia 15A, 15B e 15C - Leito fixo formado por polpa de pupunha (15A), açai liofilizado (15B) e amêndoa de babaçu moída (15C).

Fotografia 15A      Fotografia 15B      Fotografia 15C



Fonte 15A, 15B e 15C: Próprio autor.

### 3.6.3 Descrição da extração na unidade supercrítica

Para uma boa reprodutibilidade nos experimentos de extração, foi estabelecido um procedimento padrão composto das seguintes etapas:

a) Limpeza prévia da linha de processo da unidade de extração assim como do extrator com  $\text{CO}_2$  e etanol anidro - esta etapa é feita para garantir que todo resíduo de extrato retido na linha e no extrator seja retirado.

b) Verificação da pressão do cilindro de gás através de manômetro na sua saída - a pressão do cilindro é importante, pois esta indica se há gás suficiente para alimentar o compressor durante o experimento de extração ( $P > 70$  bar).

c) Aquecimento prévio da camisa do extrator através de banho termostático na temperatura nominal - o banho é ligado e ajustado a uma temperatura de cerca

de 5 °C acima do valor previsto para a respectiva extração e antes de 30 min de ser ligado o compressor. Este tempo é necessário para que o óleo térmico chegue à temperatura de trabalho e aqueça a camisa do extrator.

d) Preparação da célula de extração acondicionando a matéria-prima - durante os 30 min de aquecimento, a matéria-prima é acondicionada na coluna, enchendo-a totalmente, tendo-se na base desta um suporte constituído de três folhas de papel filtro de número 5 (Marca e modelo) devidamente preso pelos flanges. Para evitar arraste de sólido, um sistema semelhante, constituído também de três folhas de papel filtro, foi montado no flange do topo da coluna.

e) Encaixe da célula no extrator - a célula de extração, mostrada na Fotografia 14, é colocada cuidadosamente dentro do extrator, operação muito importante neste processo, pois nas extremidades dos flanges existem o-rings que são utilizados para a vedação da parte externa do leito e, se mal colocados pode permitir a passagem do CO<sub>2</sub> por fora do leito, causando erros nos experimentos, pois o gás deve passar exclusivamente por dentro da célula de extração.

f) Carregamento do sistema com CO<sub>2</sub> - depois dos procedimentos listados acima, o cilindro de CO<sub>2</sub> é aberto deixando-se o gás circular moderadamente para expulsar o ar durante cerca de cinco minutos, e depois é fechada a válvula de controle para aumentar a pressão no extrator. A partir deste ponto, o compressor é ligado até que a pressão aumente até o valor programado para o experimento, mantendo-se aberta a válvula de retorno (Válvula de controle 1) como controle manual até que as condições de pressão e temperatura se estabeleçam

g) Iniciando a extração - após o extrator chegar à pressão de trabalho, o gás fica em contato com a matriz sólida durante 15 minutos (tempo estacionário), para estabilização. Isto é feito para que o extrato entre em contato com o gás e se solubilize. Em seguida as válvulas que permitem a passagem de gás para o coletor são abertas e o óleo é coletado nos tempos preditos.

### 3.7 MONITORAMENTO DOS EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO

Os ensaios de extração foram feitos todos a uma temperatura nominal de 50 °C, pressões de 20, 25 e 30 MPa e vazão do solvente de 10 L/min, medidos nas condições ambientais. As massas das matérias primas usadas estão listadas na

Tabela 6, para as três repetições, podendo-se observar uma constância nos valores de cada um material, visto que o volume da célula de extração completamente preenchido em cada ensaio.

Tabela 6 - Dados referentes aos ensaios de extração.

MASSA DOS ENSAIOS			
Pressão (MPa)	Babaçu ( $10^{-3}$ kg)	Pupunha ( $10^{-3}$ kg)	Açaí ( $10^{-3}$ kg)
20	42,25	42,33	-
	42,27	42,85	23,85
	42,26	42,25	-
25	42,25	42,13	-
	42,34	42,22	-
	42,20	42,16	-
30	42,09	42,34	22,56
	42,62	42,10	23,33
	42,35	42,10	23,62

Fonte: Próprio autor.

Amostras de óleo extraído de babaçu, pupunha e açaí foram coletadas em tubos de ensaios, colocados dentro do separador, durante a extração, em intervalos de 10 minutos, durante os primeiros vinte minutos, em intervalos de 20 minutos, durante os quarenta minutos seguintes, e finalmente em intervalos de 30, durante três horas, perfazendo assim 4 horas de extração. O extrato obtido nos tubos em cada intervalo de tempo foi levado à estufa microprocessada de circulação forçada de ar (Quimis, mod. Q314M122) a 60 °C até que o material obtido descongelasse e ficasse isento de CO<sub>2</sub>.

Os tubos de ensaios após aquecimento na estufa foram acondicionados em dessecador com sílica durante 30 minutos, para entrar em equilíbrio térmico com o ambiente, evitando a absorção de umidade. Estes tubos foram pesados em balança analítica (Eletronic, mod. FA 2104N) e suas massas devidamente anotadas, para a montagem das curvas de extração.

### 3.8 MODELAGEM

Os dados experimentais obtidos nas extrações das três matérias-primas foram ajustados ao modelo de Tan & Liou através do software Origin 8.0, e o parâmetro de ajuste  $k_d$ , foi correlacionado a solubilidade obtida através da equação

de Del Valle e Aguilera (Equação 18). Estes ajustes foram feitos para cada matéria-prima nas suas devidas pressões de trabalho.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As características mais significativas para o processo de extração, teor de óleo e teor de água, dos materiais vegetais usados como matéria prima nos ensaios de EFS são mostradas na Tabela 7. Os valores listados são as médias e desvio padrão das três repetições. Observa-se que o teor de água está bem abaixo do valor máximo aceito, em torno de 10 %, pois de acordo com Pourmortazavi e Hajimirsadeghi, (2007) propriedades físicas do material como a umidade, interferem na capacidade do fluido de extração se difundir pelas estruturas da matriz sólida e conseguir alcançar e solubilizar o material a ser extraído, por outro lado, o excesso de água pode prejudicar o rendimento de extração devido ao fenômeno de partição que ocorre entre os componentes polares que têm maior afinidade pela água do que pelo CO<sub>2</sub> supercrítico.

Apesar de ter sido usado material previamente prensado, no caso do babaçu, o teor de óleo ainda é bastante alto, se igualando ao contido no açaí e superior ao da pupunha. O percentual de lipídeos do babaçu *in natura* foi de 59,8 % ± 0,014.

Tabela 7 - Características das matérias-primas.

Matéria-Prima	Teor de Óleo (%)	Teor de Água (%)
Açaí	44,59 ± 0,89	2,00 ± 0,005
Babaçu*	42,12 ± 0,05	2,50 ± 0,012
Babaçu**	44,09 ± 0,07	2,50 ± 0,012
Pupunha	19,73 ± 0,15	3,13 ± 0,271

\* Primeira remessa de babaçu prensado e seco.

\*\* Segunda remessa de babaçu prensado e seco.

Fonte: Próprio autor.

### 4.2 PROPRIEDADES DO LEITO FIXO

#### 4.2.1 Resultado da Análise granulométrica

O tamanho da partícula também é uma variável que pode influenciar no processo de extração com fluidos supercríticos, pois de acordo com Nagy e Simándi (2008), a redução do tamanho da partícula aumenta o rendimento de extração. Isto

se dá devido aumento da área superficial do particulado, que permite um maior contato entre o fluido de extração e o material.

De acordo com Reverchon e De Marco (2006), o tamanho médio da partícula assume um papel importante em processos de extração controlados por resistências internas à transferência de massa, sendo que um tamanho de partícula menor reduz o trajeto do solvente. Geralmente, partículas com diâmetros médios aproximadamente entre 0,25 e 2,0 mm são utilizadas.

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos no peneiramento das matérias primas usando um conjunto de peneiras da série Tyler. Observa-se uma boa distribuição granulométrica visto que os maiores percentuais de massa retida estão nas peneiras intermediárias.

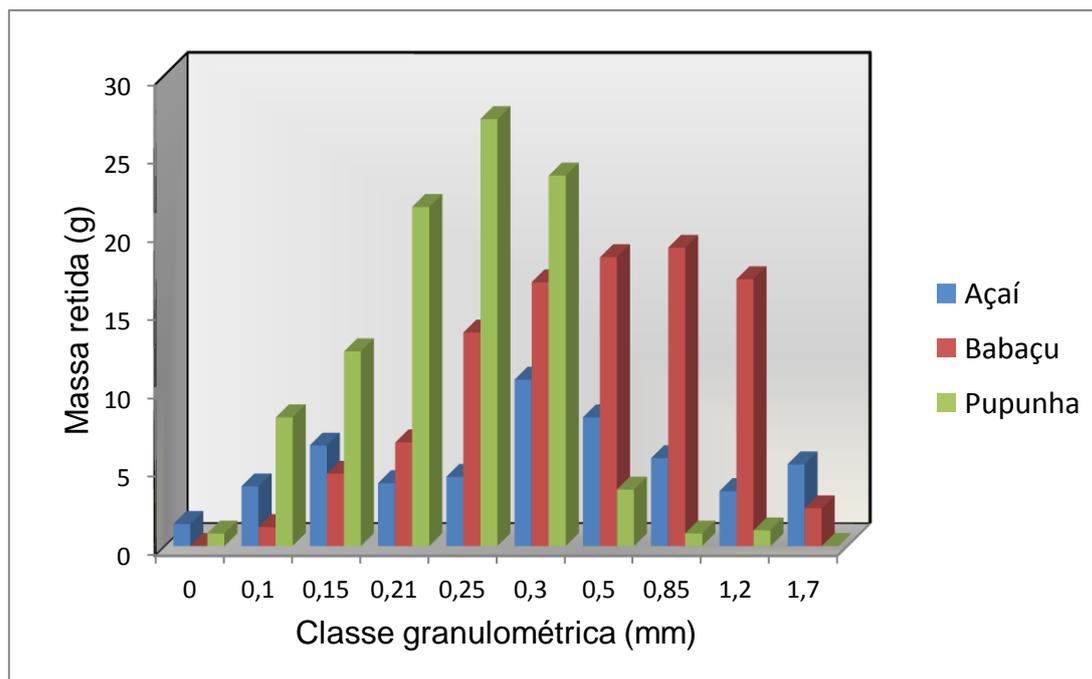
Tabela 8 - Resultado da análise granulométrica das matérias-primas.

Peneiras	Diâmetro (mm)	Massa Retida (g)		
		Babaçu	Pupunha	Açaí
5	4	0	0	0
10	1,7	2,4	0	5,2
14	1,2	17	1	3,5
20	0,85	19	0,8	5,6
32	0,5	18,4	3,6	8,2
48	0,3	16,8	23,6	10,6
60	0,25	13,6	27,2	4,4
65	0,212	6,6	21,6	4
100	0,15	4,6	12,4	6,4
150	0,106	1,2	8,2	3,8
Fundo	-	0	0,8	1,4

**Fonte:** Próprio autor.

A partir dos dados obtidos da análise granulométrica, plotou-se o histograma de distribuição granulométrica mostrado no Histograma 1, entre os diâmetros de 0 a 4 mm para as três matérias-primas estudadas.

Histograma 1 - Distribuição granulométrica das matérias primas.



Fonte: Próprio autor.

Observa-se uma distribuição normalizada para o babaçu e a pupunha, tendo-se uma maior frequência entre 0,5 e 1,7 mm para o babaçu e entre 0,21 e 0,5 mm para a pupunha. No caso do açai a distribuição de massa é mais equitativa em todas as peneiras usadas.

A partir dos resultados da análise granulométrica, foi estimado o diâmetro médio de cada uma das matérias primas através do cálculo do diâmetro médio de Sauter pelas Equações 63 e 64, e os resultados são mostrados na Tabela 9, os quais estão na faixa recomendada na literatura para uma maior eficiência na EFS (REVERCHON, DE MARCO, 2006).

Tabela 9 - Valores dos diâmetros médios das partículas.

	Açai	Babaçu	Pupunha
Diâmetro médio $d_p (10^{-3} \text{ m})$	0,3067	0,4672	0,2424

Fonte: Próprio autor.

## 4.2.2 Propriedades físicas do solvente e do leito fixo

### 4.2.2.1 Massa específica do solvente

A solubilidade, a seletividade e o rendimento de processo são função das condições de operação (pressão e temperatura) e, como consequência, da densidade do solvente (MICHIELIN, 1999). Assim, para observar a faixa de massa específica avaliada neste estudo a Tabela 10 mostra os valores de  $\rho$  característicos para as condições de temperatura e pressão empregadas na extração dos óleos de cada matéria-prima estudada.

Tabela 10 - Massa específica do dióxido de carbono a 323,15 K.

P (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
20	785
25	835
30	871

Fonte: ANGUS et al., (1976).

Os valores da massa específica do solvente na tabela acima foram determinados através da equação de Angus et al., (1976), baseada em dados experimentais.

### 4.2.2.2 Porosidade do leito

O escoamento de fluidos através de meios porosos permeáveis é uma situação encontrada nas extrações com fluido supercrítico, logo o conhecimento da porosidade do leito de extração é importante porque é determinante na distribuição do espaço ocupado pela fase fluida, ou seja, relaciona a vazão de solvente com o tempo de residência deste na coluna. Além disso, os modelos cinéticos empregados por alguns autores para representar a cinética de extração requerem o conhecimento da porosidade do leito e da massa específica do sólido e do fluido.

A porosidade do leito em todos os experimentos foi determinada através da massa específica do sólido, considerada a densidade real do leito e a relação da massa com o volume do leito, considerada a densidade aparente do leito, como

descrito anteriormente nos itens 4.4.1 e 4.4.2. Os valores determinados para cada matéria-prima são vistos na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores de densidade e porosidade para o leite.

Matéria-prima	$\rho_a$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_r$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\epsilon$
Açaí	287,15 ± 5,87	919,99 ± 0,88	0,68
Babaçu	517,55 ± 2,55	960,04 ± 0,44	0,46
Pupunha	516,25 ± 2,22	1210,75 ± 1,86	0,57

Fonte: Próprio autor.

### 4.3 RESULTADOS DAS EXTRAÇÕES

#### 4.3.1 Rendimento global

Na Tabela 12, estão os valores correspondentes a média dos rendimentos referentes aos ensaios de extração de cada matéria-prima em suas devidas pressões.

Tabela 12 - Rendimento das extrações com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Matéria-Prima	Pressão (MPa)	Rendimento Global (%)
Babaçu	30*	76,73 ± 1,08
	25	90,47 ± 0,54
	20	72,90 ± 1,00
Pupunha	30	88,43 ± 4,04
	25	80,67 ± 1,22
	20	51,67 ± 5,64
Açaí	30	98,47 ± 0,40
	25	-
	20	85,82 ± 0,00

\* Primeira remessa de babaçu

Fonte: Próprio autor.

Estes resultados demonstram que a maior quantidade de óleo extraída durante as 4 horas para o babaçu foi em torno de 90 % na pressão de 25 MPa, já para a pupunha esta quantidade foi de aproximadamente 88 % na pressão de 30 Mpa e para o açaí a quantidade de óleo aproximou-se de 98 % numa pressão de 30 Mpa. Estes percentuais podem ser comprovados com a ajuda Tabela 6 e também das tabelas do Apêndice B.

### 4.3.2 Curvas de extração

Cada experimento realizado na Unidade de Extração Supercrítica foi feito de acordo com o item 4.7 e as massas utilizadas para a formação do leito fixo para cada extração são aquelas mostradas na Tabela 6.

Os resultados são mostrados nos itens 5.3.2.1, 5.3.2.2 e 5.3.2.3 na forma de curva de extração relativa à quantidade de óleo extraído *versus* tempo de extração, para todas as matérias-primas e condições operacionais. Todos os gráficos demonstram uma boa reprodutibilidade dos dados de extração para cada matriz sólida, ou seja, as repetições das extrações mostram um comportamento bastante semelhante em cada condição de pressão para cada matéria-prima, com um desvio médio mostrado na Tabela 13 para cada matéria-prima nas suas devidas pressões. Os dados correspondentes a cada ensaio são listados no Apêndice B.

Tabela 13 - Valores para o desvio médio das isotermas de extração.

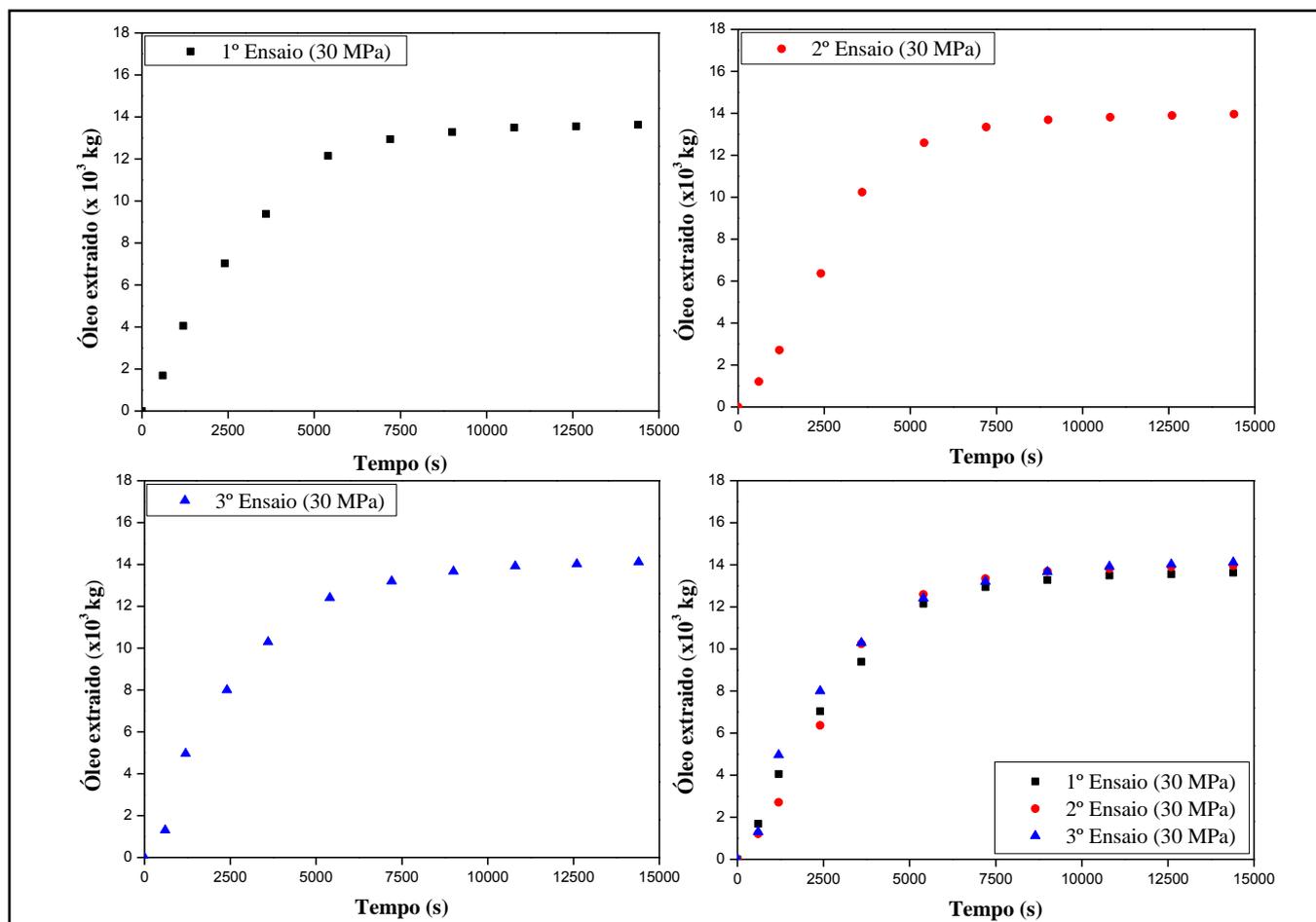
Matéria-Prima	Pressão (MPa)	Desvio Médio
Babaçu	30*	0,25
	25	0,14
	20	0,12
Pupunha	30	0,22
	25	0,16
	20	0,08
Açaí	30	0,28
	25	-
	20	0,00

Fonte: Próprio autor.

#### 4.3.2.1 Experimentos com o babaçu (*Orbignya speciosa*)

Na Figura 1 estão plotados os resultados de cada uma das três repetições da EFS e do conjunto, a 30 MPa. Apesar do 2º ensaio sugerir um período de taxa de extração constante nos primeiros quatro pontos, isto não fica evidente no primeiro e terceiro ensaios, levando-se a uma conclusão de que, nesta condição operacional, a EFS pode ser tratada com modelos de taxa de extração decrescente.

Figura 1 - Curvas de extração a 30 MPa para o babaçu.

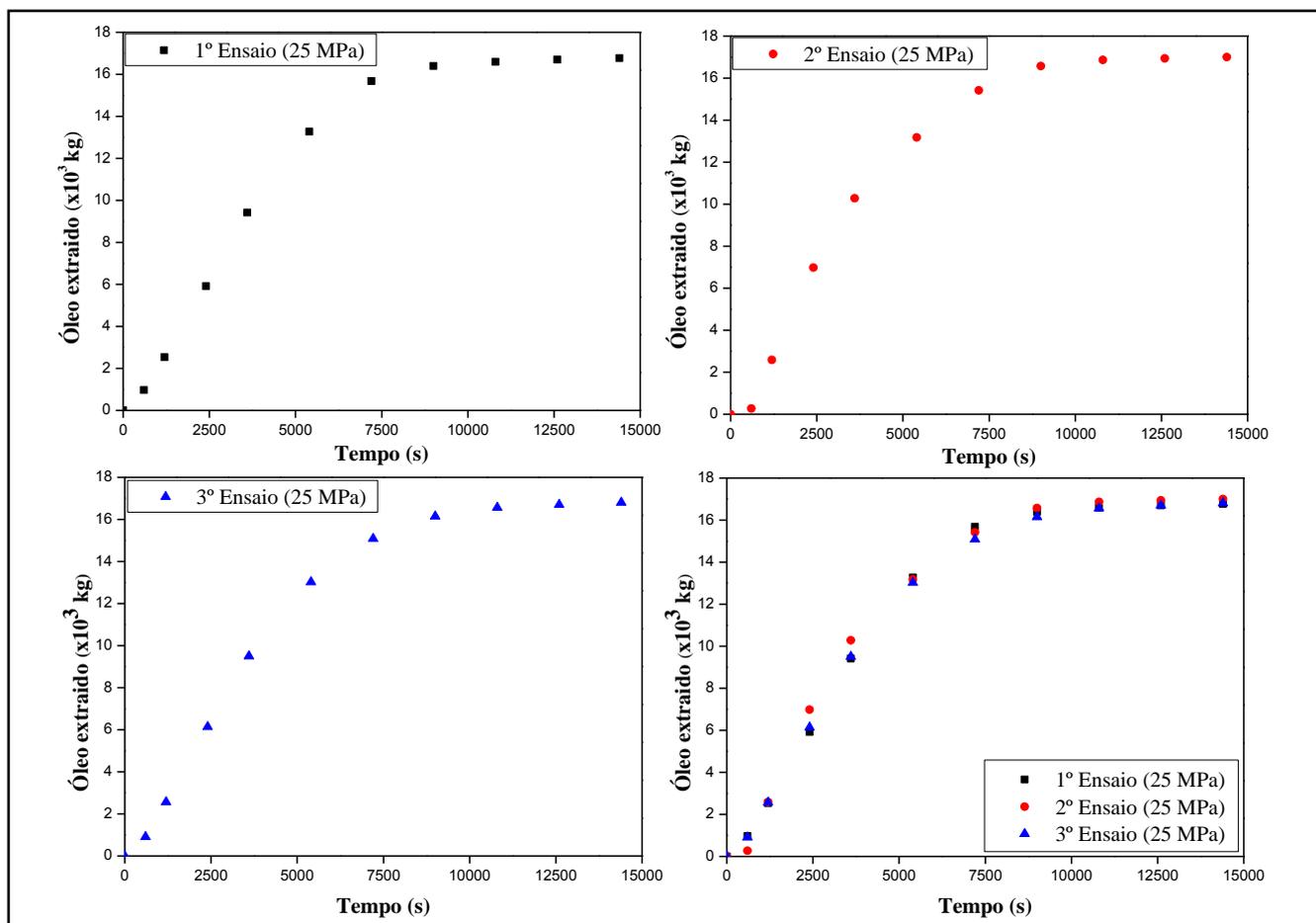


Fonte: Próprio autor.

Na Figura 2 estão plotados os resultados de cada uma das três repetições da EFS e do conjunto, a 25 MPa. Neste caso, os ensaios 2 e 3 sugerem a mesma conclusão do conjunto a 30 MPa, ou seja, a EFS pode ser tratada com modelos de taxa de extração decrescente.

Esse tipo de comportamento geralmente é característico de matrizes sólidas onde o soluto é de difícil acesso, ou seja, a transferência de massa via convecção, da superfície da matriz para o solvente, é mais demorada do que quando se tem matrizes que possuem fácil acesso ao soluto.

Figura 2 - Curvas de extração a 25 MPa para o babaçu.

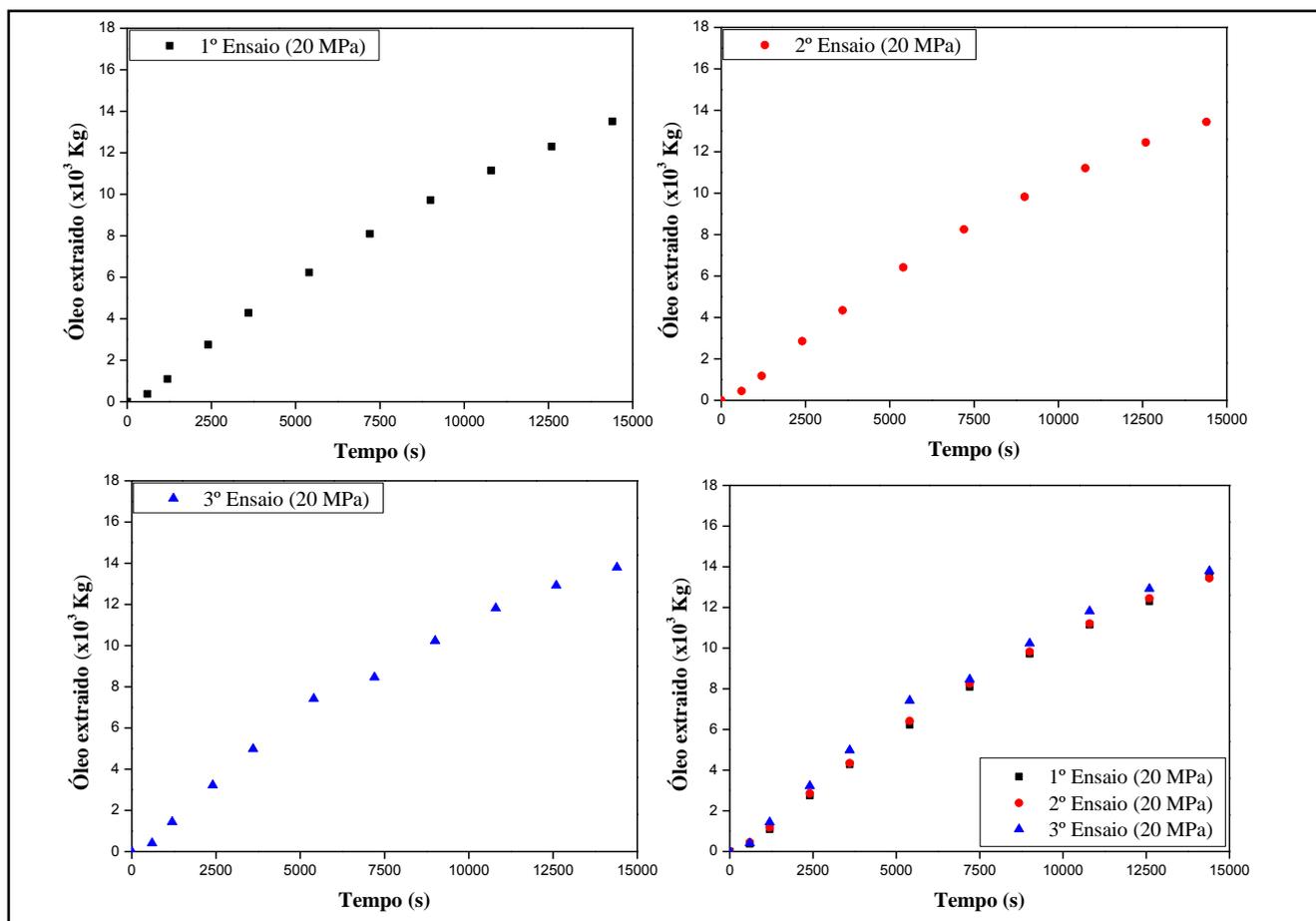


Fonte: Próprio autor.

Para as extrações a 20 MPa mostradas na Figura 3, observa-se que a quantidade de óleo extraída foi de  $72,34 \% \pm 0,25$  durante 4 horas de extração, a qual para este tempo não houve o esgotamento da matriz, como aconteceu nas pressões de 25 e 30 MPa. Mesmo assim, observa-se um comportamento de taxa de extração decrescente como nas outras duas condições, apesar de não ser tão acentuado.

A baixa taxa de extração a 20 MPa observada nos resultados experimentais se justifica pela solubilidade mais baixa do óleo vegetal no  $\text{CO}_2$ , ou seja, geralmente com o aumento da pressão a uma temperatura constante a massa específica do  $\text{CO}_2$  cresce, logo, desta maneira aumentando seu poder de solvatação e, por conseguinte seu poder de extração, no entanto o contrário também é verdadeiro, quando diminui-se a pressão a temperatura constante.

Figura 3 - Curvas de extração a 20 MPa para o babaçu.



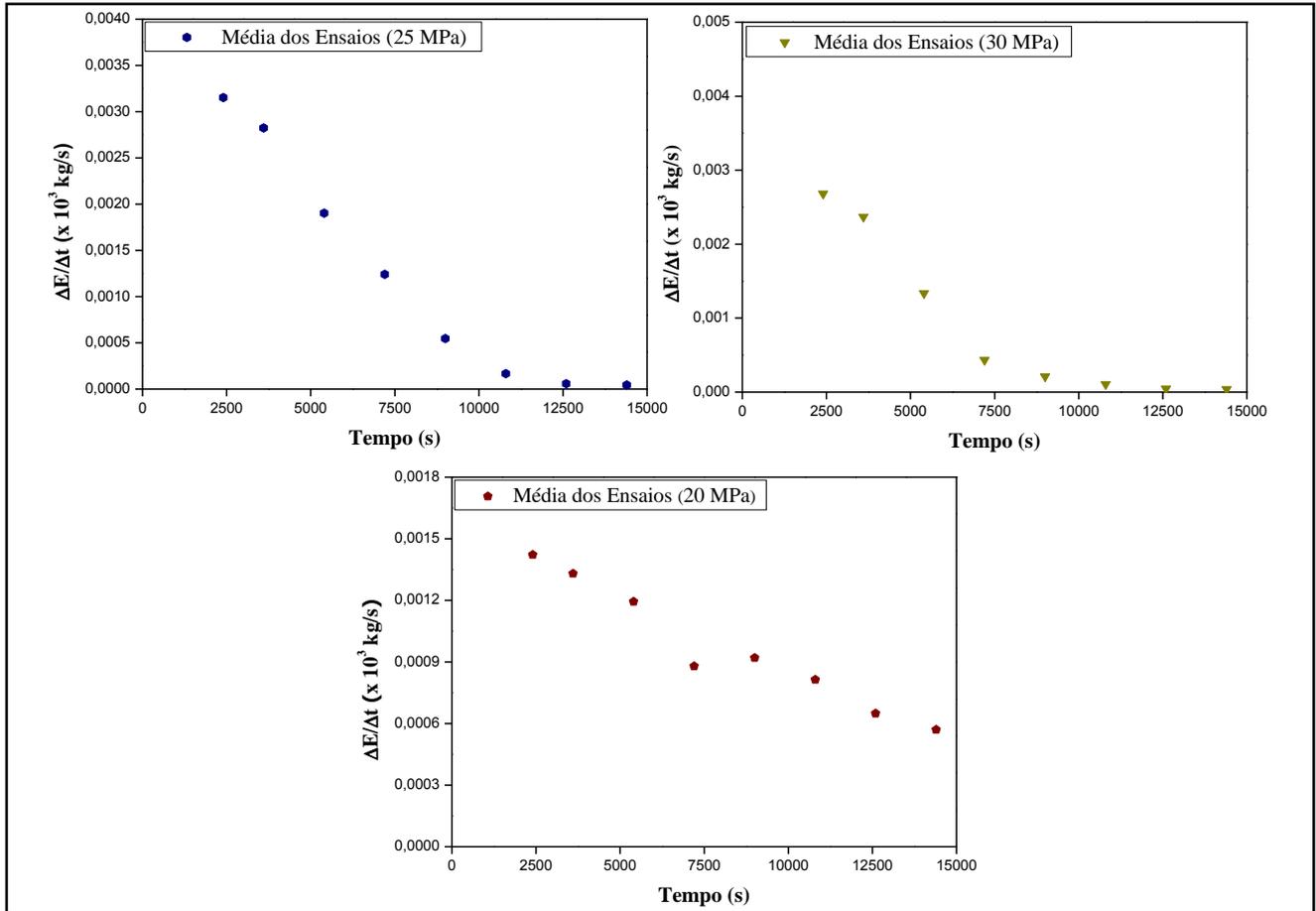
Fonte: Próprio autor.

Apesar de ter-se uma boa disposição dos pontos experimentais nos três ensaios, estes não mostram uma taxa de extração constante no geral. O que se observa é uma taxa de extração variando durante todo o processo. Este fato pode ser mais bem evidenciado na Figura 4, que mostra a variação da taxa de extração ( $\Delta E / \Delta t$ ) em kg/s com o tempo, para as condições estudadas.

Os dados plotados na Figura 4 foram obtidos a partir dos dados experimentais da massa de óleo extraída (E) nos respectivos tempos de extração.

Observa-se que a taxa de extração decresce rapidamente nas pressões mais altas (25 e 30 MPa) e mais lentamente na pressão de 20 MPa, mas mesmo nesta condição não se observa o período de taxa de extração constante.

Figura 4 - Taxa de extração a 30, 25 e 20 MPa para o babaçu.

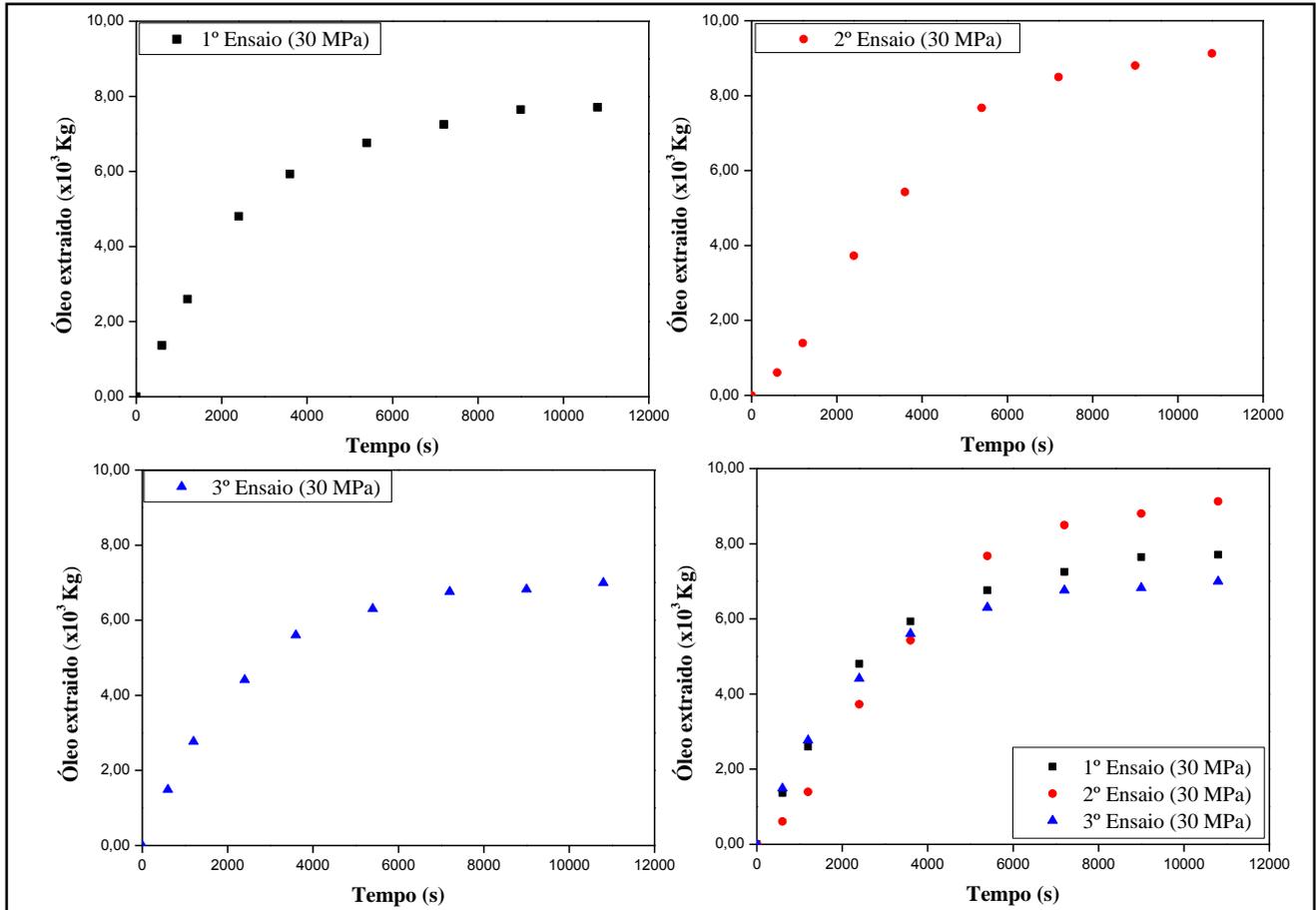


Fonte: Próprio autor.

#### 4.3.2.2 Experimentos com a pupunha (*Bactris gasipaes*)

Na Figura 5 estão plotados os resultados de cada uma das três repetições da EFS e do conjunto, a 30 MPa. Apesar do 2º ensaio, assim como nas extrações do óleo de babaçu, sugerir um período de taxa de extração constante nos primeiros quatro pontos, isto não fica evidente no primeiro e terceiro ensaios, levando-se a uma conclusão de que, nesta condição operacional, a EFS pode ser tratada com modelos que se fundamentam em função taxa de extração decrescente.

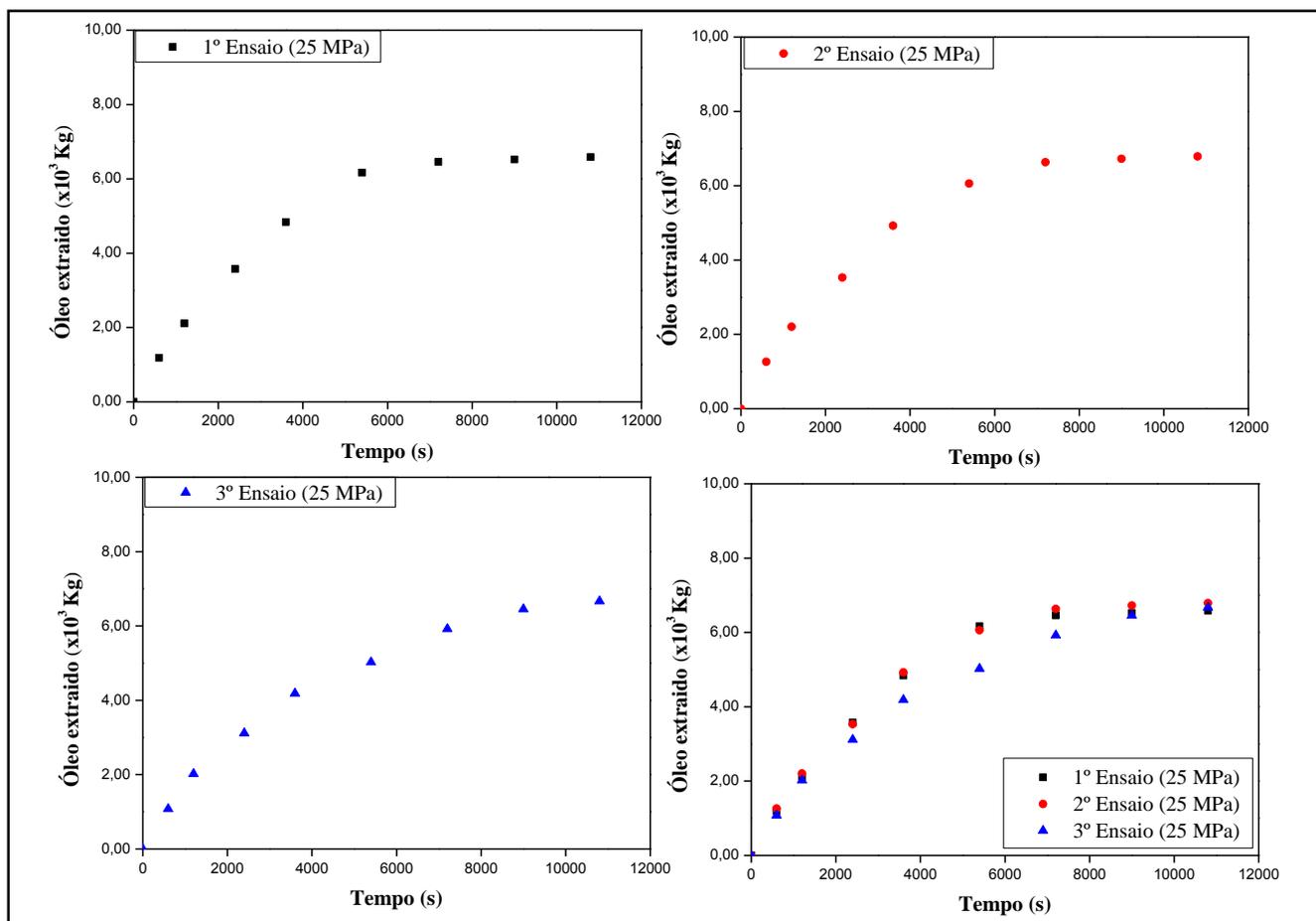
Figura 5 - Curvas de extração a 30 MPa para a pupunha.



Fonte: Próprio autor.

Já na Figura 6 estão plotados os resultados de cada uma das três repetições da EFS e do conjunto, a 25 MPa. Aqui, os ensaios 2 e 3 sugerem a mesma conclusão do conjunto a 30 MPa, para o babaçu, ou seja, a EFS pode ser tratada com modelos de taxa de extração decrescente, por mais que o 1º ensaio sugira nos primeiros pontos uma taxa de extração constante.

Figura 6 - Curvas de extração a 25 MPa para a pupunha.

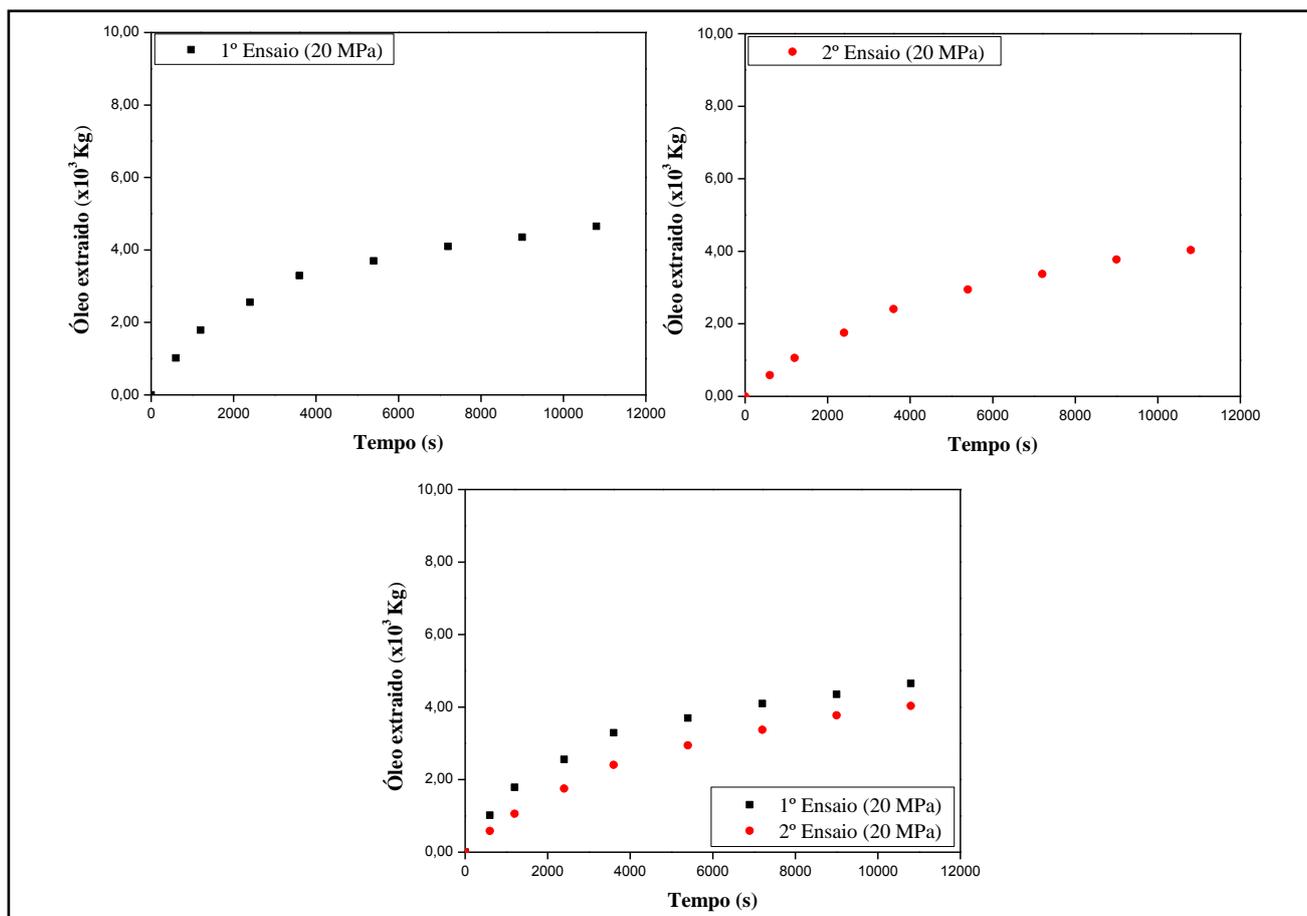


Fonte: Próprio autor.

As extrações a 20 MPa mostradas na Figura 7, mostra que a quantidade de óleo extraída não esgotou-se com o tempo, durante 3 horas de extração, como ocorrido nas pressões de 25 e 30 MPa. Mesmo assim, observa-se um comportamento de taxa de extração decrescente como nas outras duas condições.

Da mesma forma que foi dito na justificativa para o não esgotamento da matriz na pressão de 20 MPa para os ensaios com o babaçu, estas justificativas também são válidas para estes ensaios a 20 MPa com a pupunha, ou seja, a baixa taxa de extração a 20 MPa observada nos resultados experimentais se justifica pela solubilidade mais baixa do óleo vegetal no  $\text{CO}_2$ .

Figura 7 - Curvas de extração a 20 MPa para a pupunha.

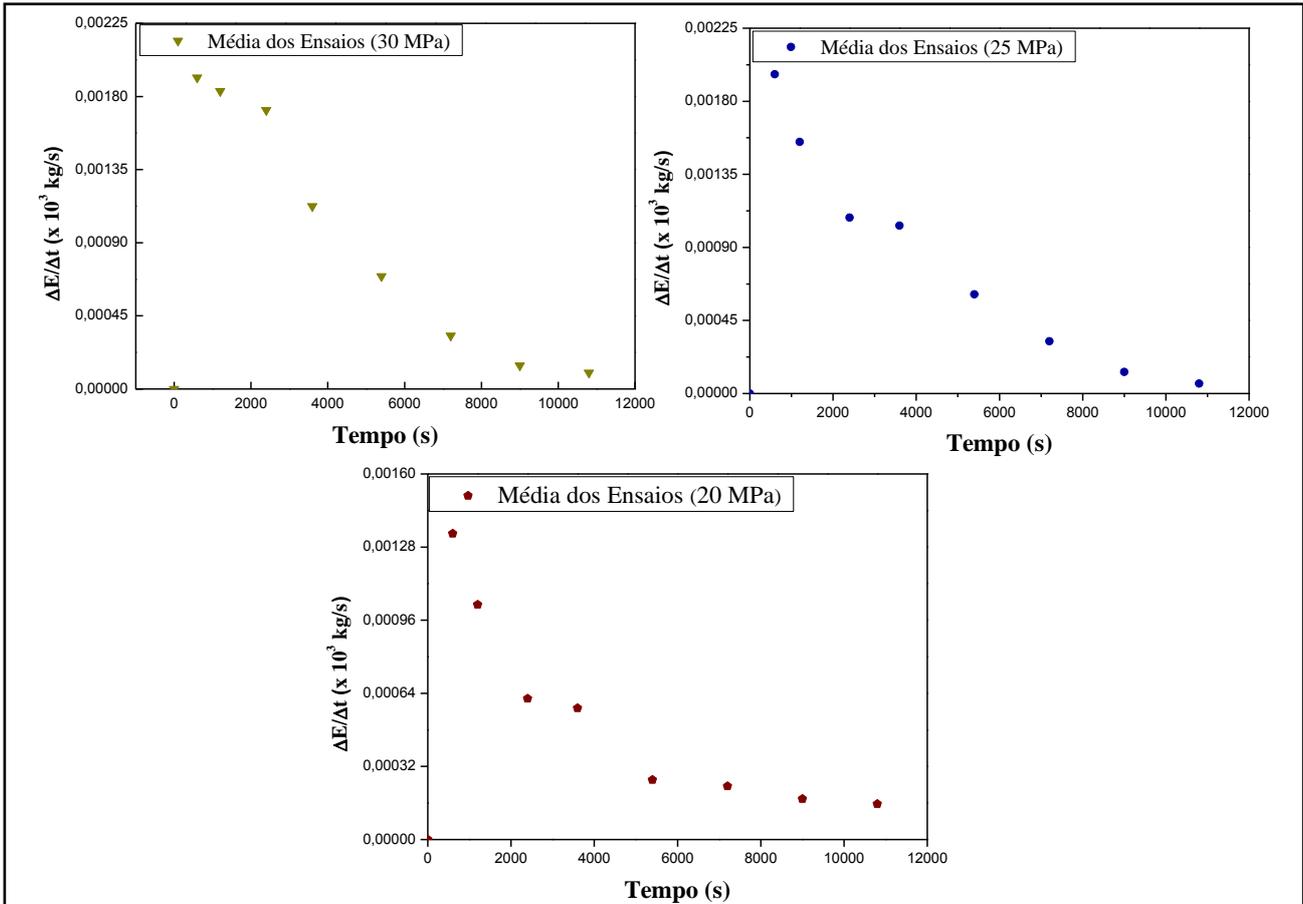


Fonte: Próprio autor.

Como foi mostrado nas extrações para o babaçu, a taxa de extração em função do tempo, aqui também observa-se uma taxa de extração variando durante todo o processo, logo, isto pode ser mais bem evidenciado na Figura 8, que mostra a variação da taxa de extração ( $\Delta E / \Delta t$ ) em kg/s com o tempo.

Os dados plotados na Figura 8 foram obtidos a partir dos dados experimentais da massa de óleo extraída (E) nos respectivos tempos de extração, mostrados nas tabelas do Apêndice B.

Figura 8 - Taxa de extração a 30, 25 e 20 MPa para a pupunha.

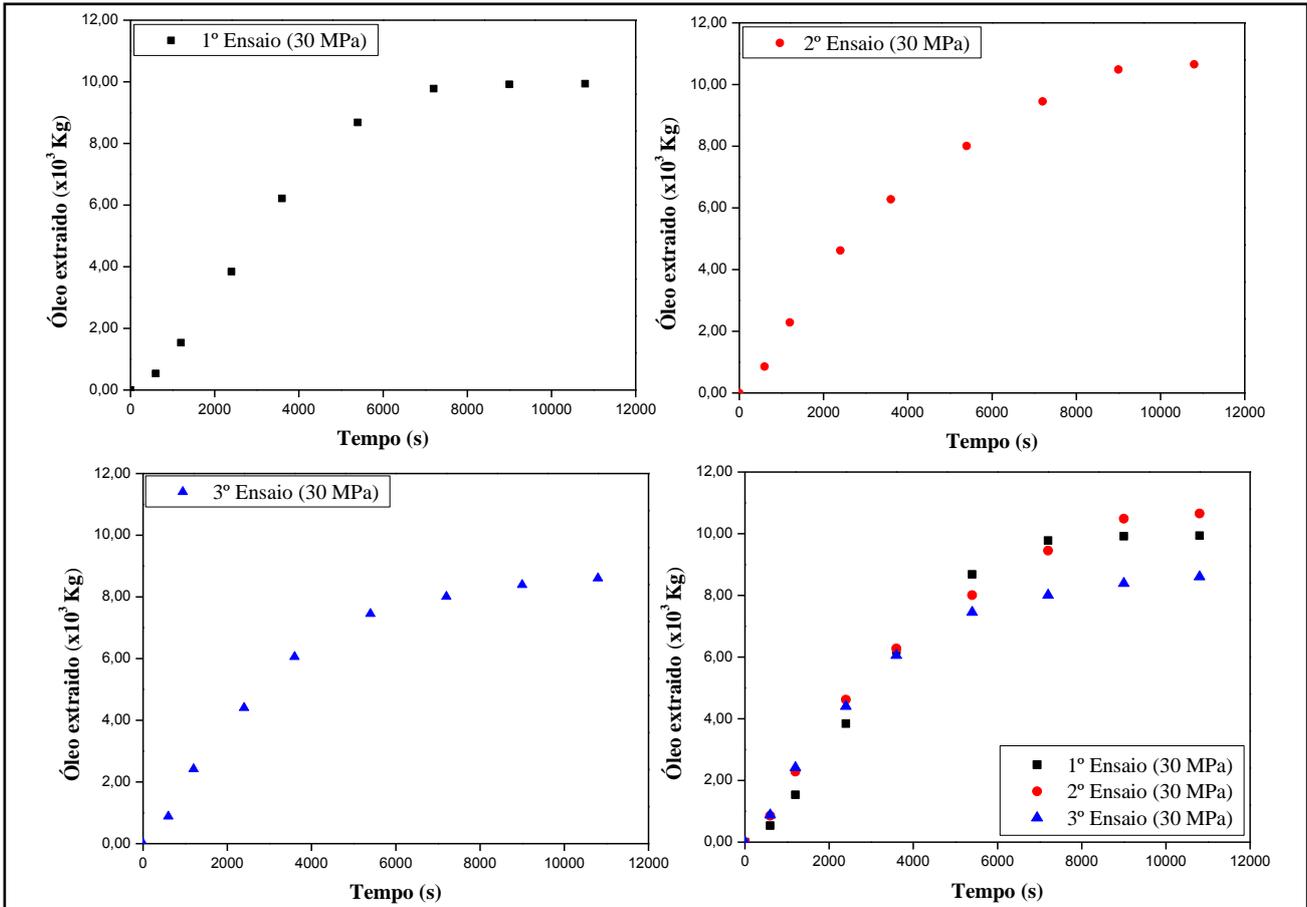


Fonte: Próprio autor.

#### 4.3.2.3 Experimentos com o açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)

Na Figura 9 estão resultados plotados de cada uma das três repetições da EFS a 30 MPa para os experimentos com o açaí. Apesar do 1<sup>o</sup> ensaio sugerir um período de taxa de extração constante nos primeiros cinco pontos, isto não fica evidente no segundo e terceiro ensaios, o que conclui-se de que, nesta condição, a EFS pode ser tratada com modelos de taxa de extração decrescente.

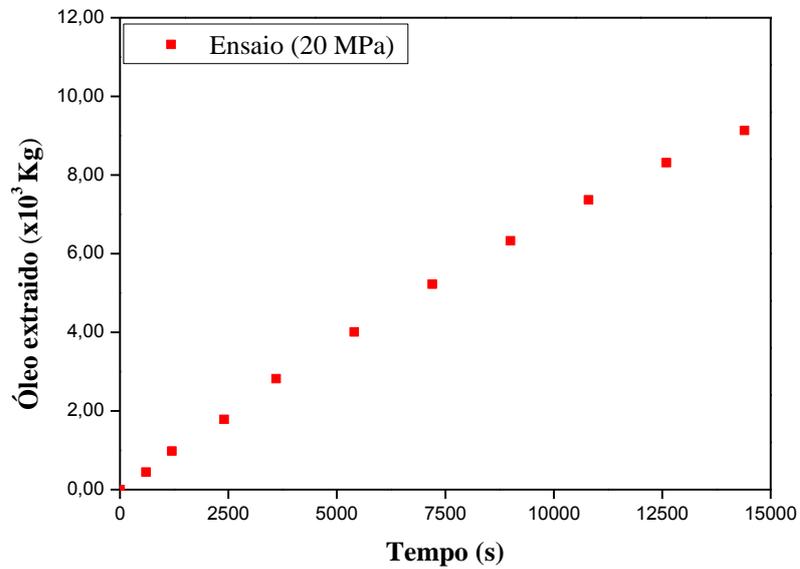
Figura 9 - Curvas de extração a 30 MPa para o açaí.



Fonte: Próprio autor.

A extração a 20 MPa vista no Gráfico 10, mostra que a quantidade de óleo extraída também não esgotou-se com o tempo, a exemplo das condições a 30 e 25 MPa do babaçu e da pupunha assim como da condição a 30 MPa do próprio açaí. Neste gráfico, observa-se um comportamento de taxa de extração decrescente como nas outras condições a 20 MPa para cada matéria-prima. Da mesma forma que anteriormente a baixa taxa de extração a 20 MPa observada em todos os resultados experimentais se justifica pela solubilidade mais baixa do óleo vegetal no  $\text{CO}_2$  nesta pressão.

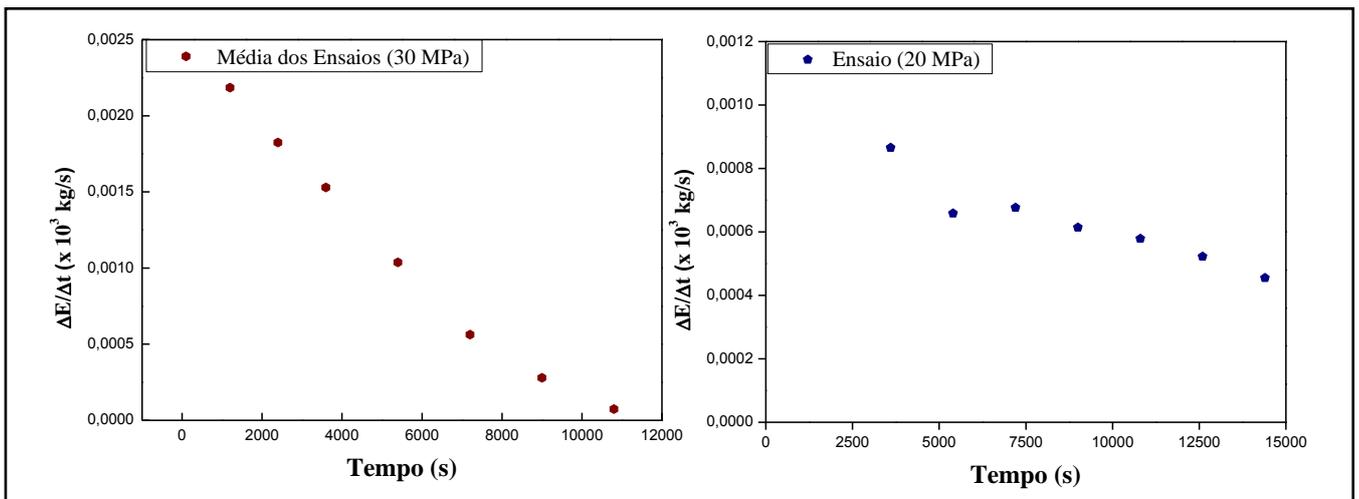
Gráfico 10 - Curva de extração a 20 MPa para o açaí.



Fonte: Próprio autor.

Como nas extrações anteriores, aqui também observa-se uma taxa de extração variando durante todo o processo, onde isto pode ser melhor evidenciado na Figura 10, que mostra a variação da taxa de extração ( $\Delta E / \Delta t$ ) em kg/s com o tempo.

Figura 10 - Taxa de extração a 30 e 20 MPa para o açaí.



Fonte: Próprio autor.

#### 4.4 AJUSTE DO MODELO CINÉTICO

O processo de EFS de matérias primas sólidas depende das condições de operação tais como temperatura, pressão, vazão de solvente, morfologia da matriz sólida e propriedades físico-químicas do leito fixo, tais como porosidade, granulometria, conteúdo inicial de soluto no material e altura do leito (Brunner, 1994). Portanto, um grande número de variáveis deve ser usado para a modelagem da EFS a partir de substratos sólidos, especialmente no caso de produtos naturais onde o extrato é uma mistura complexa de substâncias com diferentes solubilidades no solvente supercrítico, além do que estas substâncias interagem entre si, como no caso dos triglicerídeos e componentes menores do óleo vegetal (ácidos graxos, fosfolipídeos, tocoferóis, carotenos, etc.).

Como descrito no item 3.9, há vários modelos matemáticos obtidos a partir do balanço de massa no leito fixo considerando a transferência de massa entre as fases no processo, caracterizado pela variação da quantidade de extrato com o tempo e com a posição no extrator. A utilização de modelos matemáticos mais simples requer uma combinação das variáveis na definição de parâmetros mais abrangentes que possam representar o fenômeno. O modelo de parâmetro único apresentado por Tan & Liou (1989) descreve a transferência de massa interfacial como uma cinética de primeira ordem, tendo como coeficiente de dessorção seu único parâmetro ajustável. A equação final que representa a massa extraída versus tempo de extração, obtida desta modelagem, foi usada neste trabalho considerando-se como o coeficiente de dessorção ou parâmetro de extração, o produto de um coeficiente específico da matéria prima ( $k_r$ ) e a solubilidade do óleo no CO<sub>2</sub> ( $c$ ) obtida pela equação de Del Valle e Aguilera (Equação 18). A Equação 64 mostra a relação entre  $k_d$  e  $k_r$ .

$$k_d = c \cdot k_r \quad (64)$$

De acordo com Araujo et al (2000),  $k_r$  depende das propriedades do substrato sólido, assim é de se esperar que para uma determinada matéria prima há um valor característico de  $k_r$ .

Neste trabalho os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Tan & Liou (Equação 55) determinando-se um valor de  $k_d$  para as condições usadas. A

partir destes valores de  $k_d$  foram obtidos valores de  $k_r$ , usando-se a Equação 64, para cada condição experimental, cujo valor da média para cada matéria prima foi tomado como representativo daquele material. Através destes valores obtiveram-se novos valores de  $k_d$ , chamado aqui de  $k_{dc}$  (parâmetro de extração calculado), os quais foram usados no modelo representativo das extrações feitas neste trabalho. Os valores de  $k_d$ , assim como de  $k_{dc}$  e da solubilidade são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros para a Equação de Tan & Liou (1989).

Matéria prima	Pressão (MPa)	PARAMETROS		
		$10^4 \times k_d$ (s <sup>-1</sup> )	c (kg/m <sup>3</sup> )	$10^4 \times k_{dc}$ (s <sup>-1</sup> )
Babaçu	30	1,7510	6,8812	2,8890
	25	2,0330	4,376	1,8372
	20	0,8465	2,2568	0,9475
Pupunha	30	2,9980	6,8812	2,9078
	25	2,008	4,376	1,8492
	20	0,8422	2,2568	0,9537
Açaí	30	2,2700	6,8812	2,6916
	20	1,0210	2,2568	0,8827

Fonte: Próprio autor.

Os Gráficos 11, 12 e 13 mostram os valores médios das extrações a 30, 25 e 20 MPa para o babaçu, pupunha e açaí respectivamente assim como o erro em torno desta média. Nestes mesmos gráficos também são plotadas as curvas representativas do modelo de parâmetro único para cada matéria-prima nas suas devidas pressões de extração, usando-se os valores de  $k_r$  mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 - Valores de  $k_r$  médio.

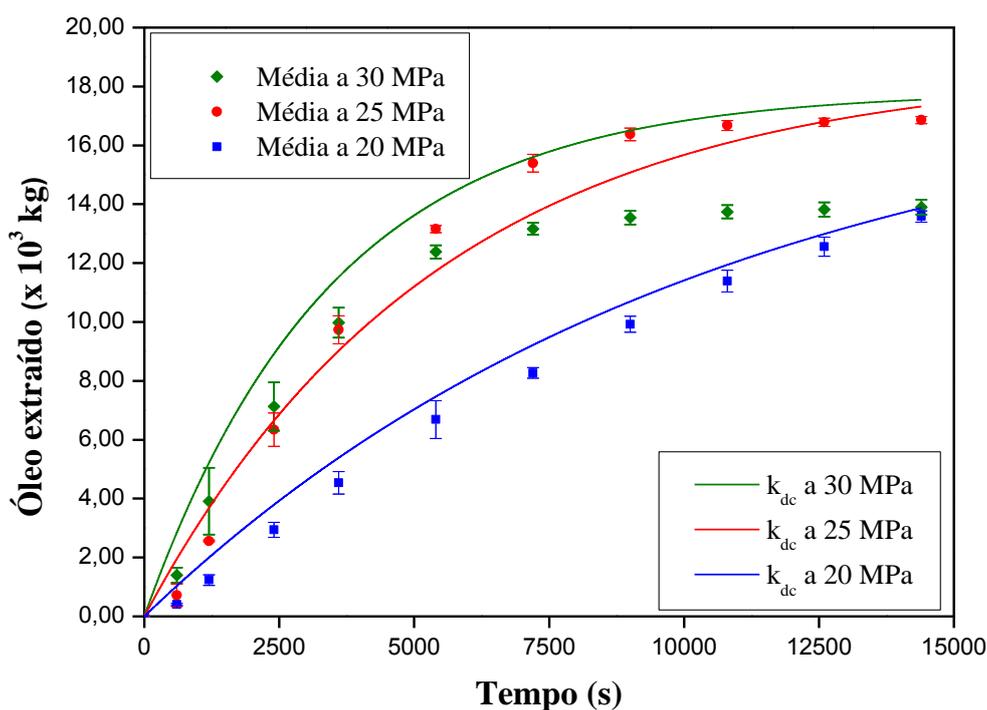
Matéria-prima	Babaçu	Pupunha	Açaí
$10^5 \times k_r$ (m/kg·s)	4,1983	4,2258	3,9115

Fonte: Próprio autor.

No Gráfico 11 observa-se que houve um bom ajuste para as extrações a 25 e 20 MPa para o babaçu, no entanto para a curva a 30 MPa houve um distanciamento deste ajuste ao modelo. Neste mesmo gráfico nota-se um comportamento atípico da curva a 30 MPa, ou seja, esta curva encontra-se abaixo da curva a 25 MPa, o que

não é justificável pois quanto maior a pressão maior a massa específica do solvente e assim maior é o seu poder de solvatação. Dessa maneira a quantidade de óleo extraída a 30 MPa deveria ser no mínimo a mesma quantidade extraída a 25 MPa ou maior. Este fenômeno poderia ser explicado através da viscosidade do solvente que a 30 MPa é maior do que a 25 MPa, dificultando assim o acesso do solvente ao soluto. Entre 25 e 30 MPa deve existir um ponto máximo de pressão ótima no qual a extração de óleo de babaçu siga o mesmo comportamento da curva a 25 MPa, no entanto com uma maior quantidade de óleo extraída. Dessa forma o próprio modelo sugere que a curva a 30 MPa deveria estar acima da de 25 MPa como mostra o Gráfico 11. Isto sugere que este ajuste é bom, no entanto pelo fato do comportamento da curva a 30 MPa ser atípico, dificulta no ajuste do modelo.

Gráfico 11 - Ajuste do modelo para as extrações com babaçu.

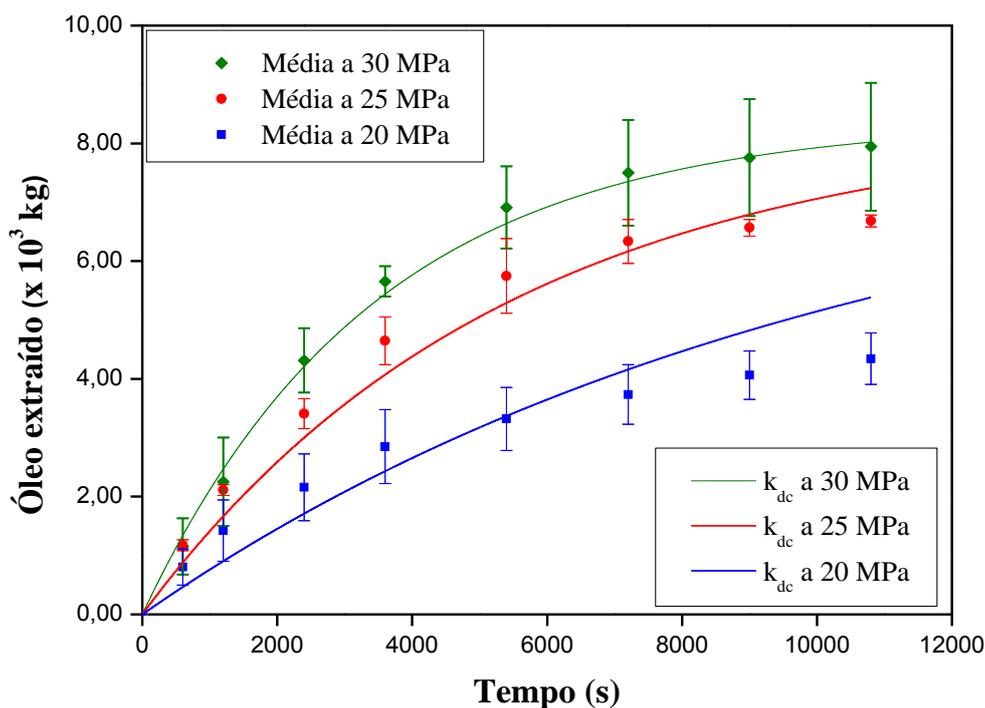


Fonte: Próprio autor.

Observa-se no Gráfico 12 que o modelo usando os valores de  $k_{dc}$  calculados através de  $k_r$  médio representa satisfatoriamente os dados experimentais a 30, 25 e 20 MPa para as extrações com a pupunha. Diferentemente do Gráfico 11, as isotermas plotadas para a extração com a pupunha seguem um comportamento dito

como normal nas extrações com  $\text{CO}_2$  em seu estado supercrítico de matrizes de óleos vegetais. Neste gráfico 12, a exemplo do Gráfico 11, também está representado o desvio, ou o erro em torno da média. Os valores numéricos destes erros podem ser visto na Tabela 13.

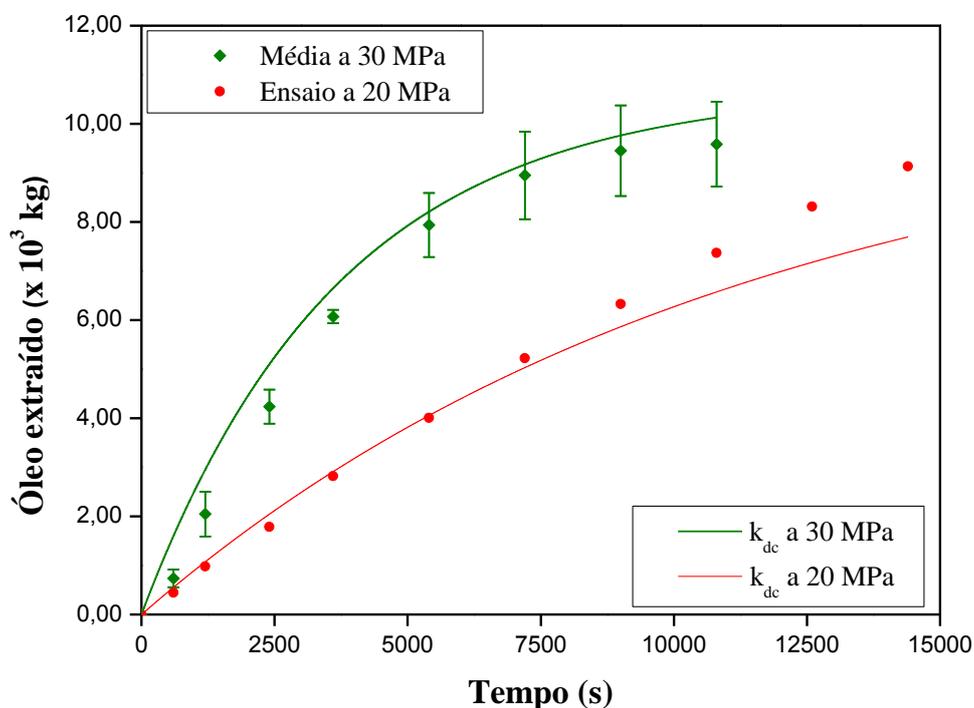
Gráfico 12 - Ajuste do modelo para as extrações com pupunha.



Fonte: Próprio autor.

No Gráfico 13, o comportamento das curvas de extrações foram similares ao da pupunha no Gráfico 12, o que demonstra também que o ajuste foi satisfatório utilizando o  $k_r$  médio do açaí visto na Tabela 15, nas condições de extrações a 30 e 20 MPa para a determinação do  $k_{dc}$  no ajuste do modelo em estudo. Neste gráfico, a exemplo dos outros dois anteriores, também observa-se um desvio, ou o erro em torno da média na extração a 30 MPa que também toma-se como relativamente baixo, como mostra a Tabela 13.

Gráfico 13 - Ajuste do modelo para as extrações com açaí.

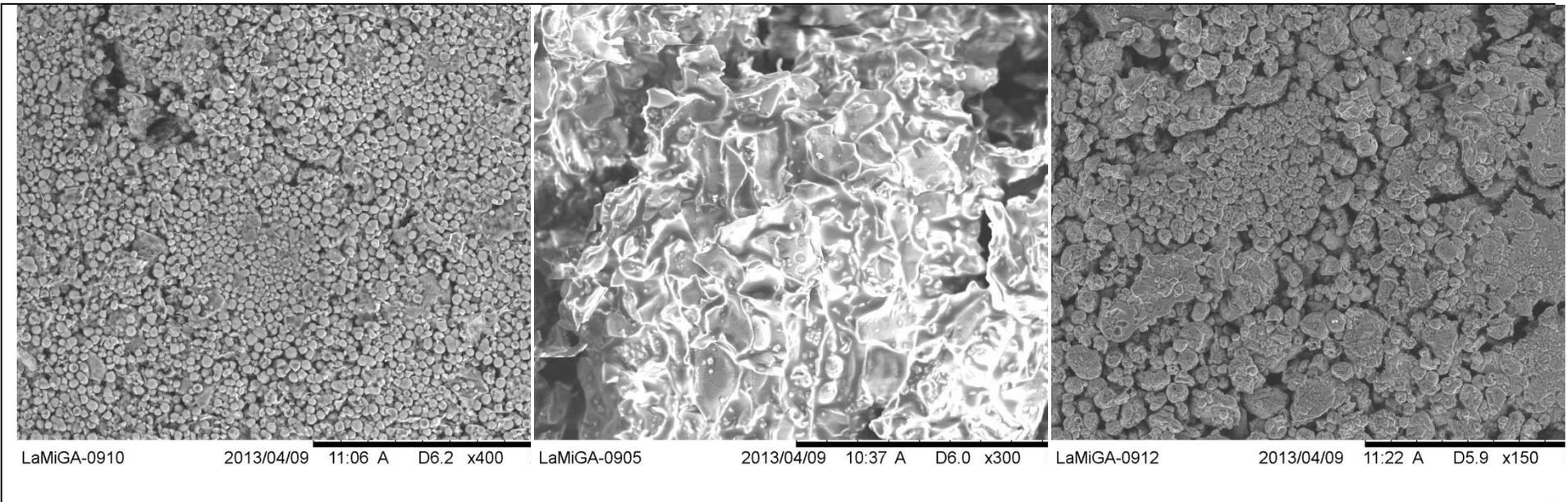


Fonte: Próprio autor.

Nas Fotografias 16 e 17 obtidas num microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Hitachi, mod. TM-3000) observa-se que a estrutura física das três primas são diferentes. A fotografia a esquerda, da pupunha, mostra que este material tem um formato regular tendendo para uma configuração esférica, diferentemente do babaçu (fotografia ao centro) que apresenta partículas de formato irregular e com uma variedade maior de tamanho de partícula. Estes dois materiais são de naturezas diferentes, o primeiro é uma polpa de fruto e o segundo é uma amêndoa. Como os coeficientes  $k_r$  destes dois materiais tiveram valores semelhantes, deve-se considerar como características do substrato sólido além da estrutura física, a disponibilidade do soluto neste sólido que está relacionado com a natureza do mesmo.

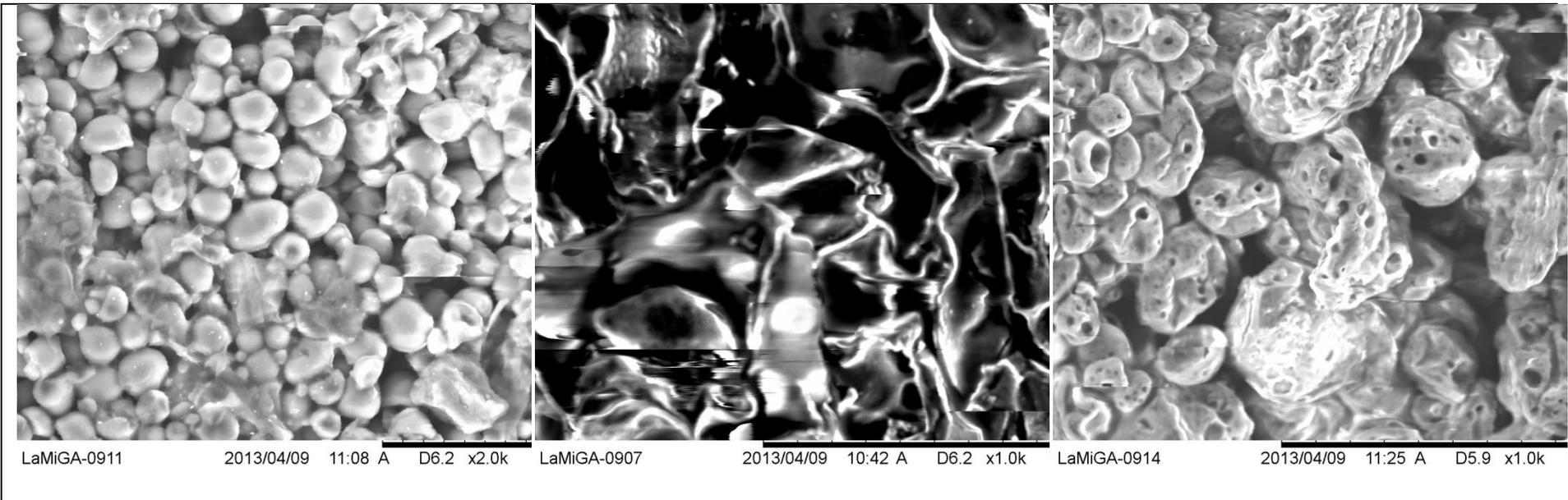
A fotografia a direita mostra a estrutura física do açaí em pó onde se observa alguns poros, provavelmente onde está localizado o óleo a ser extraído, ou seja, o óleo é acessado dentro das células, o que justifica se ter encontrado um valor menor para o  $k_r$ .

Fotografia 16 - Microscopia eletrônica das matérias-primas.



Fonte: Próprio autor.

Fotografia 17 - Microscopia eletrônica das matérias-primas.



Fonte: Próprio autor.

## 5 CONCLUSÕES

Nas extrações com babaçu, pupunha e açaí nas condições usadas não foi percebido um período de taxa de extração constante durante o processo, prevalecendo o período de taxa de extração decrescente no decorrer de toda a extração para cada matéria prima.

A porosidade do leito foi maior para o açaí em pó e menor para o babaçu, demonstrando que uma maior conformação do material com maior massa específica, como era de se esperar.

O modelo que descreve a transferência de massa interfacial como uma cinética de primeira ordem, tendo como constante da velocidade de extração seu único parâmetro ajustável foi capaz de descrever as curvas globais de extração, tanto para o babaçu, quanto para a pupunha e açaí.

A comparação dos resultados mostrou que a constante da velocidade de extração depende da solubilidade e/ou da temperatura e das características dos substratos sólidos.

A micrografia obtida em microscópio eletrônico comprova a diferença na estrutura das matérias-primas usadas, demonstrando que a definição das características do substrato sólido deve levar em consideração a estrutura física e a disposição do óleo a ser extraído.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1 Analisar os extratos resultantes de cada matéria-prima nas suas devidas condições de operação, tentando agregar valores a compostos úteis por ventura presentes nestes extratos.

2 Utilizar um número maior de matéria-prima com o intuito de estudar outras características próprias de cada material na influencia da constante de extração  $k_d$ .

3 Estudar a influência do formato da partícula para cada matéria-prima assim como sua disposição no leito correlacionando ao único parâmetro ajustável da equação de Tan & Liou (1989).

## REFERÊNCIAS

- AGHEL, N.; YAMINI, Y.; HADJIAKHOONDI, A.; POURMORTAZAVI, S.M. Supercritical carbon dioxide extraction of *Mentha pulegium* L. essential oil. **Talanta**, v. 62, p. 407-11, 2004.
- ALBIERO, D.; MACIEL, A. J. S.; GAMERO, C. A. Desenvolvimento e projeto de colhedora de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para agricultura familiar nas regiões de matas de transição da Amazônia. **Acta amazonica**, v. 41, n.1, p. 57 – 68, 2011.
- ALMEIDA, P. P. **Extração de Óleo Essencial de Hortelã (*Mentha spicata* L.) com Misturas de Solventes a Alta Pressão**. 2006, 114 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.
- ANDRADE, K. S. **Avaliação das Técnicas de Extração e do Potencial Antioxidante dos Extratos Obtidos a partir de Casca e de Borra de Café (*Coffea arabica* L.)**. 2011, 132p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2011.
- ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; RECK, K. M. **International Thermodynamics Table of the Fluids State Carbon Dioxide**. Pergamon Press, Oxford, UK, 1976.
- ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; DE REUCK, K. M. **International Thermodynamic Tables of the Fluid State: Carbon dioxide**, Pergamon Press, New York, 1977.
- AOAC (Association of Official Analytical Chemists). **Official methods of analysis**. ed. 14. Washington, D. C. 2000.
- ARAÚJO, M. E. **Estudo do Equilíbrio de Fases para Sistemas Óleo Vegetal/Dióxido de Carbono Empregando Equações de Estado Cúbicas**. 1997, 308p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1997.
- ARAÚJO, M. E.; MASSON, M. L.; CARDOSO, L.; MEIRELES, M. A. M. Estimation of solubility of Amazon seed oil in supercritical carbon dioxide. In: **Annual American Institute of Chemical Engineering Meeting**, St. Louis, Missouri, USA, 1993 (paper 178c).
- ARCKOLL, D.B.; AGUIAR, J.P.L. Peach palm (*Bactris gasipaes* H.B.K.) a new source of vegetable oil from wet Tropics. **Journal of the science of food and agriculture**, v.35, n.5, p.520-526, 1984.
- BARTON, P.; HUGHES, R.E.; HUSSEIN, M.M. Supercritical carbon dioxide extraction of peppermint and spearmint. **Journal of Supercritical Fluids**, v.5, p.157-162, 1992.
- BRUNNER, G. **Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and Applications to Separation Processes**, 1ª Edição, Steinkopff Darmstadt, New York, Springer, 1994.

BRUNNER, G. Supercritical Fluids: Technology and Application to Food Processing. **J. Food. Eng.** 2005, 67, 21-33.

CABRAL, F. A. **Uso de Equações de Estado Cúbicas para Estimativas de Solubilidade de Óleos Essenciais e de seus Componentes em Dióxido de Carbono.** 1993. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1993.

CARVALHO JUNIOR, R. N. **Obtenção de Extrato de Alecrim (*Rosmarinus officinalis*) por Extração Supercrítica: Determinação do Rendimento Global, de Parâmetros Cinéticos e de Equilíbrio e outras Variáveis do Processo.** 2004, 166p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2004.

CATCHAPOLE, O. J.; KING, M. B. Measurement and correlation of binary diffusion coefficients in near critical fluids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 33, n. 7, p. 1828–1837, 1994.

CHEN, S-H. A rough-hard-sphere theory for diffusion in supercritical carbon dioxide. **Chemical Engineering Science**, v. 38, n. 4, p. 655–660, 1983.

CHRASTILL, J. Solubility of solids and liquids in supercritical gas. **The Journal of Physics and Chemistry**, v. 86, p. 3016-3021, 1982.

CLEMENT, C.R.; ARCKOLL, D.B. The pejobaye (*Bactris gasipaes* H.B.K. Palmae) as an oil crop: Potential and breeding strategy. **Oleagineux**, Paris, v.46, n.7, p.293-299, 1991.

CLEMENT, C. R. Pupunha: uma árvore domesticada. *Ciencia Hoje*, volume especial, dezembro 1991.

CLIFFORD, T. **Fundamentals of Supercritical Fluids**, Oxford University Press: New York, E.U.A. 1999, 210p.

CONDORI, S. Q. **Determinação de Parâmetros de Processo nas Diferentes Etapas da Extração Supercrítica de Produtos Naturais: *Artemisia annua*, *Cordia verbenácea*, *Ocimum selloi* e *Foeniculum vulgare*.** 2005, 203p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

CORRÊA, N. C. F. **Estudo da Obtenção de Extrato de Gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com Etanol.** 2001, 155p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2001.

CORSO, M. P. **Estudo da Extração de Óleo de Sementes de Gergelim (*Sesamum indicum* L.) Empregando os Solventes Dióxido de Carbono Supercrítico e N-Propano Pressurizado.** 2008, 106p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2008.

CYGNAROWICZ, M. L.; MAXWELL, R. J.; SEIDER, W. D. Equilibrium solubilities of  $\beta$ -carotene in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 59, p. 57–71, 1990.

DEBENEDETTI, P. G. **Diffusion and mass transfer in supercritical fluids**. 1984. 427p. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Chemical Engineering Department, Massachusetts Institute of Technology. Boston, 1984.

DOHRN, R.; BRUNER, G. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988 -1 993). **Fluid Phase Equilibria**, 106, 213 – 282, 1995.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Babaçu: Programa Nacional de Pesquisa**. Brasília, 1984, p. 23-26.

ESQUIVEL, M. M. L. T. **Extração supercrítica de óleo de bagaço de azeitona**. 1994, 195p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, 1994.

FERREIRA, S. R. S. **Cinética de Transferência de Massa na Extração Supercrítica de Óleo Essencial de Pimenta-do-Reino**. 1996, 238p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1996.

FERREIRA, C. D.; PENA, R. S. Comportamento higroscópico da farinha de pupunha (*Bactris gasipaes*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 2, p. 251-255, maio/ago. 2003.

FERREIRA, S. R. S.; NIKOLOV, Z. L.; DORAISWAMY, L. K.; MEIRELES, M. A. A.; PETENATE, A. J. Supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil, **Journal of Supercritical Fluids**, v.14, p.235-245, 1999.

FRANÇA, L. F. **Estudo do Aproveitamento dos Carotenos das Fibras Resultantes da Prensagem na Indústria de Óleo de Palma, pela Extração com CO<sub>2</sub> Supercrítico**. 1999, 163p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1999.

FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Modeling the Extraction of Carotene and Lipids from Pressed Palm Oil (*Elaeis guineensis*) Fibers using Supercritical CO<sub>2</sub>, **Journal of Supercritical Fluids**, 18, p. 35-47, 2000.

FRANÇA, L. F.; REBER, G.; MEIRELES, M. A. A.; MACHADO, N. T.; BRUNNER, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. **Journal of Supercritical Fluids**, v.14, p.247 – 256, 1999.

FREITAS, L. S. **Desenvolvimento de Procedimentos de Extração do Óleo de Semente de Uva e Caracterização Química dos Compostos Extraídos**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

GOIA, C. H. **Processamento, Caracterização e Estabilidade da Farinha de Pupunha (*Bactris gasipaes*, H. B. K.)**. 1992. 71pag. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus.

GÓMEZ, A. M.; OSSA, E. M. Quality of borage seed oil extracted by liquid and supercritical carbon dioxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 88, p. 103-109, 2002.

HAUTHAL, H.W. Advances with supercritical fluids [review], **Chemosphere**, v.43, p.123-135, 2001. Taylor, L.T. **Supercritical Fluid Extraction**. John Wiley & Sons: New York, E.U.A, 1996, 181p.

JARDIM, M. A. G. e ANDERSON, a. B. **Manejo de populações nativas de açazeiro no estuário amazônico resultados preliminares**. Boletim de Pesquisa Florestal, Colombo, n. 15, p.1-18, dez. 1987.

KING, M. B.; BOTT, T. R. **Extraction of Natural Products using Near-critical Solvents**, England: Chapman e Hall, 1993. 325p.

LONG, K. K.; WELLS, P. A.; FOSTER, N. R. Diffusion of fatty acid esters in supercritical carbon dioxide. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 31, n. 1, p. 390–399, 1992.

LONG, K. K.; WELLS, P. A.; FOSTER, N. R. Diffusion in supercritical fluids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 4, n. 2, p. 91–108, 1991.

MANNINEN, P.; PAKARINEN, J.; KALLIO, H. Large-Scale Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Supercritical Carbon Dioxide Countercurrent Extraction of Cloudberry Seed Oil, **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 45, p. 2533–2538, 1997.

MARTEL, J. H. I. **Caracterização de Germoplasma de Pupunha (*Bactris gasipaes* kunth) por Descritores Morfológicos**. 2002, 107p Tese (Doutorado em Agronomia) UNESP. Jaboticabal/SP, 2002.

MARTINEZ, J. **Estudo de Modelos de Transferência de Massa na Interface Sólido-Fluido durante Processo de Extração Supercrítica**. 2002, 154p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2002.

MARTINEZ, J. **Extração de óleos voláteis e outros compostos com CO<sub>2</sub> supercrítico: desenvolvimento de uma metodologia de aumento de escala a partir da modelagem matemática do processo e avaliação dos extratos obtidos**. 2005, 190p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

MAUL, A. A. Fluidos Supercríticos, situação atual e futuro da extração supercrítica. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 2(11), p.42-6, 1999.

McHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. **Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice**, 2<sup>nd</sup> Ed., Butterworth-Heinemann, 1994.

MEIRELES, M. A. A. Supercritical Extraction from Solid: process design data (2001-2003), **Current Opinion in Solid State Material Science**, v.7, p.321-330, 2003.

MEIRELES, M. A. A. **Tecnologia supercrítica aplicada ao processamento de produtos naturais em leito fixo**. 1999, Monografia – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1999.

MICHIELIN, E. M. Z. **Avaliação do processo de extração com fluido supercrítico da oleoresina de cavalinha (*Equisetum arvense*)**. 2002, 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.

MICHIELIN, E. M. Z. **Obtenção de Extrato de Erva Baleeira (*Cordia verbenacea* D.C.) por diferentes Técnicas: Medida da Atividade Biológica, Modelagem Matemática e Determinação do Equilíbrio de Fases**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.

MIRANDA, I. P. A. et al. **Frutos de Palmeiras da Amazônia**. IMPA – Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia Manaus, 2001, p. 104-105

MOURA, L. S. **Obtenção por Extração Supercrítica do Extrato de Funcho (*Foeniculum vulgare*): Determinação das Isotermas de Rendimento Global, de Parâmetros Cinéticos, e do Equilíbrio de Fases**. 2004, 141p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

MULLER, C. M. O. **Determinação do Coeficiente de Difusão de Massa Efetivo para o Sistema Capim-Limão + CO<sub>2</sub>**. 2001, 190p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2001.

NAGY, B.; SIMÁNDI, B. Effects of particle size distribution, moisture content, and initial oil content on the supercritical fluid extraction of paprika. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 46, n. 3, p. 293-298. 2008.

NAIK, S.N.; LENTZ, H.; MAHESHAWARI, R.C. Extraction of perfumes and flavours from plant materials with liquid carbon dioxide under liquid-vapor equilibrium. **Fluid Phase Equilibria**, v.49, p.115-126, 1989.

NASCIMENTO, W. M. O. **Açaí – *Euterpe Oleracea* Mart. Informativo Técnico Rede de Sementes da Amazônia**. N°18, 2008.

NODARI, R. O. & GUERRA, M. P. Biodiversidade: Aspectos Biológicos, Geográficos, Legais e Éticos. In **Farmacognosia: da planta ao medicamento**; SIMÕES, C. M.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. Eds.; Ed. Universidade - UFRGS: Porto Alegre, Brasil, 2001, p. 833.

OLIVEIRA, M. S. P.; CARVALHO, J. E. U.; NASCIMENTO, W. M. O. e MÜLLER, C. H. **Cultivo do Açaizeiro para Produção de Frutos**. Circular Técnica 26. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Junho, 2002.

PACHECO-PALENCIA, L. A.; MERTENS-TALCOTT, S. e TALCOTT, S. T. Chemical Composition, Antioxidant Properties, and Thermal Stability of a Phytochemical Enriched Oil from Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). **Journal of Agricultural the Food Chemistry**. Vol.56, 4631–4636. 2008.

PEREDA, S.; BOTTINI, S. B.; BRIGNOLE, E. A. Fundamentals of Supercritical Fluids Technology. In: MARTÍNEZ, J. L. Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds. CRC Press, 2008. cap 1, p. 1-21.

PERRUT, M.; CLAVIER, J.Y. Supercritical Fluid Formulation: Process Choice and Scale-up. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v.42, n.25, p.6375-6383, 2003.

PHILLIPSON, J. D. Phytochemistry and medicinal plants, **Phytochemistry**, v.56, p.237- 243, 2001.

PORTO, M. J. F. **Estudo Preliminar de Dispositivo de Quebra e Caracterização dos Parâmetros Físicos do Coco Babaçu**. Tese de Mestrado apresentada na Faculdade de Engenharia Mecânica UNICAMP, Campinas, 2004.

POURMORTAZAVI S. M.; HAJIMIRSADEGHI S. S. Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis. **Journal of Chromatography A**, v.1163, Issues 1-2,7, p. 2-24, 2007.

POVH, N. P.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oil and oleoresin from chamomile (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert), **Journal of Supercritical Fluids**, v.21, p.245-256, 2001.

POZO-INSFRAN, D. D.; BRENES, C. H. e TALCOTT, S. T. Phytochemical Composition and Pigment Stability of Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). **Journal of Agricultural the Food Chemistry**. Vol. 52, 1539-1545. February, 2004.

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

RIAZI, M. R.; WHITSON, C. H. Estimating diffusion coefficients of dense fluids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 12, p. 3081–3088, 1993.

ROGEZ, H. **Açaí: Preparo, composição e melhoramento da conservação**, Belém-PA: EDUFPA. 2000.

RODRIGUES, V. M. **Determinação da Solubilidade dos Óleos Essenciais de: Alecrim (*Rosmarinus officinallis*), Gengibre (*Zingiber officinale*), Cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) e Erva-Doce (*Pimpinella anisum*) com CO<sub>2</sub> Pressurizado**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2001.

RODRIGUES, V. M.; MEIRELES, M. A. A.; MARQUES, M. O. M. Determination of the Solubility of Clove Essential Oil in ScCO<sub>2</sub>: an standardization of the dynamic method. **Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids**. in CD-ROM, 2000.

RODRIGUES, V. M.; SOUSA, E. M. B.; MONTEIRO, A. R.; CHIAVONE FILHO, O.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A. Determination of the Solubility of Extracts from Vegetable Raw Material in Pressurized CO<sub>2</sub>: a Pseudo-Ternary Mixture Formed by Cellulosic Structure + Solute + Solvent, **Journal of Supercritical Fluids**, 22, p. 21-36, 2002.

ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Rapid estimation of manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction, **Journal of Food Engineering**, v.67, p.235- 240, 2005.

SANT'ANA, H. B. **Desenvolvimento de uma Metodologia para Determinação da Solubilidade Óleos Essenciais em Dióxido de Carbono Pressurizado**. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1996.

SANTOS, M. M.; BOSS, E. A.; MACIEL FILHO, R. Supercritical extraction of oleaginous: Parametric sensitivity analysis. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 17, n. 4-7, Dez. 2000.

SILVA, E. A.; CARDOZ FILHO, L.; WOLFF, F.; MEIRELES, M. A. A. Modeling the Supercritical Desorption of Orange Essential Oil from a Silica-Gel Bed. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 2000.

SIMÕES, P. C.; BRUNER, G. Multicomponent phase equilibria of na extra-virgin olive oil in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 9, n. 2, p. 75-81, 1996.

SOLER, M. P.; VITALI, A. A.; MUTO, E. F. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 4, p. 717-722, 2007.

SOVOVÁ, H.; PROCHÁZKA, J. Calculation of compressed carbon dioxide viscosities. **Ind. Eng. Chem Res.**, v. 32, n. 12, p. 3162-3169, 1993.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub> – modeling of extraction curves, **Chemical Engineering Science**, v.49, p.409-414, 1994.

SUFFREDINI, I. B.; SADER, H. S.; GONÇALVES, A. G.; REIS, A. O.; GALES, A. C.; VARELLA, A. D.; YOUNES, R. N. Screening of antibacterial extracts from plants native to the Brazilian Amazon Rain Forest and Atlantic Forest, **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v.37, p.379-384, 2004.

TAYLOR, L. T. **Supercritical Fluid Extraction**. New York: Wiley-Interscience, 1996. 181p.

TILLY, K. D.; FOSTER, N. R.; MACNAUGHTON, S. J.; TOMASKO, D. L. Viscosity correlations for binary supercritical fluids. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 33, n. 3, p. 681-688, 1994.

VARGAS, C. E. **Extração Supercrítica do Óleo Essencial do Abajeru (*Chrysobalanus icaco*)**. 2005, 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.

VASCONCELLOS, C. M. C. **Extração Supercrítica dos Óleos Voláteis de *Achyrocline satureioides* (Marcela) e *Vetiveria zizanioides* (Vetiver): Determinação da Cinética de Extração e Estimativa de Custos de Manufatura**. 2007, 144p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2007.

WILHELMS, C. **Babaçu: Riqueza inexplorada; possibilidade para a intensificação das exportações brasileiras através das ofertas**. Traduzido por Roberto Tamara. Rio de Janeiro. CACEX, 1964.

YUYAMA, L. K. O.; COZZOLINO, S. M. F. Efeito da suplementação com pupunha como fonte de vitamina A em dieta: estudo em ratos. **Revista de Saúde Pública**, v. 30, n. 1, 1996. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 2 nov. 2005.

YUYAMA, L. K. O.; FÁVARO, R. M. D.; YUYAMA, K.; VANNUCCHI, H. Bioavailability of vitamin A from peach palm (*Bactris gasipaes* H.B.K.) and mango (*Mangifera indica* L.) in rats. **Nutrition Research**, v. 11, p. 1167 - 1175, 1991.

ZEHNDER, B.; TREPP, Ch. Mass-transfer coefficients and equilibrium solubilities for fluid-supercritical-solvent systems by on-line near-IR spectroscopy. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 6, n. 3, p. 131-137, 1993.

## APÊNDICE A - Modelo matemático

### A1 MODELO DE TAN & LIOU (1989)

Modelo de Simplex Parâmetro (Parâmetro Único) – Tan & Liou, 1989.

Para a fase fluida:

$$\varepsilon\rho \frac{\partial Y}{\partial t} + u\rho \frac{\partial Y}{\partial z} = -(1 - \varepsilon)\rho_s \frac{\partial X}{\partial t} \quad (48)$$

Das condições, inicial e de contorno:

$$Y(z, t = 0) = 0 \quad (50)$$

$$Y(z = 0, t) = 0 \quad (51)$$

Para a fase sólida:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -k_d X \quad (49)$$

Da condição inicial:

$$X(z, t = 0) = X_0 \quad (52)$$

Dividindo-se a Equação 48 por  $\varepsilon\rho$ , tem-se:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial Y}{\partial z} = -\frac{(1 - \varepsilon)\rho_s}{\varepsilon\rho} \frac{\partial X}{\partial t} \quad (65)$$

Fazendo-se  $\tau = \varepsilon z/u$ , tem-se:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + \frac{\partial Y}{\partial \tau} = -\frac{(1-\varepsilon)\rho_s}{\varepsilon\rho} \frac{\partial X}{\partial t} \quad (66)$$

Neste caso  $X = X(z, t)$  e  $Y = Y(z, t)$ , assim:

$$dX = \left. \frac{\partial X}{\partial \tau} \right|_t d\tau + \left. \frac{\partial X}{\partial t} \right|_\tau dt \quad (67)$$

Num ponto da coluna, sendo o tempo  $t' = t - \tau$  e a  $\tau$  uma constante:

$$\frac{dt'}{dt} = 1 \quad (68)$$

Então, da Equação 67 tem-se:

$$\frac{dX}{dt'} = \left. \frac{\partial X}{\partial \tau} \right|_t \frac{d\tau}{dt'} + \left. \frac{\partial X}{\partial t} \right|_\tau \frac{dt}{dt'} \quad (69)$$

Onde o primeiro membro do segundo termo da Equação 69 é zero, logo temos que:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -k_d X \quad (49)$$

Integrando-se a Equação 49:

$$X = X_0 e^{-k_d t'} \quad (70)$$

Assim a Equação 49 fica:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -k_d X_0 e^{-k_d t'} \quad (71)$$

Da mesma forma que para X, para Y temos:

$$dY = \left. \frac{\partial Y}{\partial t} \right|_{\tau} dt + \left. \frac{\partial Y}{\partial \tau} \right|_t d\tau \quad (72)$$

Fazendo-se  $t'$  igual a uma constante:

$$\frac{dt}{d\tau} = 1 \quad (73)$$

Então, da Equação 72 tem-se:

$$\frac{dY}{d\tau} = \left. \frac{\partial Y}{\partial t} \right|_{\tau} \frac{dt}{d\tau} + \left. \frac{\partial Y}{\partial \tau} \right|_t \frac{d\tau}{d\tau} \quad (74)$$

Desta forma a Equação 74 se reduz a:

$$\frac{dY}{d\tau} = \frac{\partial Y}{\partial t} + \frac{\partial Y}{\partial \tau} \quad (75)$$

Substituindo a Equação 71 na Equação 66 e a resultante na Equação 75, obtêm-se:

$$\frac{dY}{d\tau} = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\rho_S}{\rho} \cdot k_d X_0 e^{-k_d(t-\tau)} \quad (76)$$

Integrando-se a Equação 76, com as condições de contorno em  $\tau = 0$  e  $Y = 0$ , tem-se:

$$Y = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\rho_S}{\rho} \cdot X_0 \left( e^{-k_d(t-\tau)} - e^{-k_d t} \right) \quad (77)$$

No topo da coluna  $\tau = \varepsilon H/u$ , onde H é a altura do leito. Desta forma a Equação 77, fica:

$$Y_e = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\rho_S}{\rho} \cdot X_0 \left( e^{-k_d \left( t - \frac{\varepsilon H}{u} \right)} - e^{-k_d t} \right) \quad (78)$$

Rearranjando a Equação 78, tem-se na saída do extrator:

$$Y_e = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\rho_S}{\rho} \cdot X_0 e^{-k_d t} \left( e^{\frac{k_d \varepsilon H}{u}} - 1 \right) \quad (79)$$

Para o cálculo da constante de extração  $k_d$ , integra-se a Equação 79 comparando-se com a massa de óleo extraída, logo:

$$E = \int_0^t Y_e \cdot Q_{CO_2} dt \quad (54)$$

Resolvendo a integral, obtêm-se:

$$E = \frac{Q_{CO_2}}{k_d} \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\rho_S}{\rho} \cdot X_0 \left( 1 - e^{-\frac{k_d \varepsilon H}{u}} \right) (e^{-k_d t} - 1) \quad (80)$$

Simplificando a Equação 80, temos:

$$E = \frac{A}{k_d} (1 - e^{k_d B}) (e^{-k_d t} - 1) \quad (55)$$

Onde:

$$A = Q_{CO_2} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} X_0 \frac{\rho_S}{\rho} \quad (56)$$

$$B = \frac{\varepsilon H}{u} = \frac{\varepsilon H S \rho}{Q_{CO_2}} \quad (57)$$

## APÊNDICE B - Dados das extrações

### B1 DADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO PARA O BABAÇU.

P = 300 bar; 50 °C.

Tabela B1.1 - Dados experimentais da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Massa total de óleo (g)			
Tempo (s)	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio
0	0	0	0
10	1,6842	1,2134	1,3048
20	4,0542	2,7107	4,9632
40	7,0312	6,3613	7,9966
60	9,3892	10,241	10,2935
90	12,1436	12,5923	12,4012
120	12,9414	13,3475	13,1994
150	13,2788	13,6862	13,6691
180	13,4879	13,8104	13,9207
210	13,552	13,8943	14,0227
240	13,621	13,9563	14,1157

P = 250 bar; 50 °C.

Tabela B1.2 - Dados experimentais da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Massa total de óleo (g)			
Tempo (s)	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio
0	0	0	0
10	0,9649	0,2714	0,91
20	2,5286	2,5844	2,5634
40	5,9161	6,9812	6,1318
60	9,4156	10,2779	9,5028
90	13,2665	13,1804	13,0237
120	15,6786	15,4159	15,0815
150	16,4006	16,5721	16,1481
180	16,5936	16,8677	16,5583
210	16,6993	16,9388	16,6966
240	16,7734	17,003	16,7989

P = 200 bar; 50 °C.

Tabela B1.3 - Dados experimentais da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Tempo (s)	Massa total de óleo (g)		
	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio
0	0	0	0
10	0,3752	0,4459	0,4094
20	1,0943	1,1758	1,434
40	2,7455	2,8532	3,2224
60	4,2828	4,3463	4,9809
90	6,2274	6,4117	7,4161
120	8,0955	8,2509	8,458
150	9,7194	9,8239	10,2307
180	11,1436	11,212	11,8092
210	12,3032	12,448	12,9198
240	13,5135	13,4414	13,7955

## B2 DADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO PARA A PUPUNHA.

P = 300 bar; 50 °C.

Tabela B2.1 - Dados experimentais da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Tempo (s)	Massa total de óleo (g)		
	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio
0	0	0	0
10	1,365	0,6094	1,4875
20	2,6009	1,395	2,7655
40	4,8046	3,7263	4,4112
60	5,934	5,4309	5,6045
90	6,7579	7,673	6,3041
120	7,2497	8,4934	6,7568
150	7,6431	8,8035	6,8241
180	7,7074	9,1277	6,9959

P = 250 bar; 50 °C.

Tabela B2.2 - Dados experimentais da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Tempo (s)	Massa total de óleo (g)		
	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio
0	0	0	0
10	1,1855	1,2605	1,0792
20	2,1106	2,2044	2,02
40	3,5774	3,5324	3,1149
60	4,8352	4,9244	4,1837
90	6,1708	6,0563	5,0211
120	6,4556	6,63	5,9177
150	6,5225	6,7227	6,4522
180	6,5878	6,7874	6,6689

P = 200 bar; 50 °C.

Tabela B2.3 - Dados experimentais da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Tempo (s)	Massa total de óleo (g)	
	1º Ensaio	2º Ensaio
0	0	0
10	1,0212	0,5854
20	1,7905	1,0566
40	2,5574	1,7549
60	3,2942	2,4046
90	3,6998	2,943
120	4,095	3,3759
150	4,3529	3,7705
180	4,6511	4,0332

## B3 DADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO PARA O AÇAÍ.

P = 300 bar; 50 °C.

Tabela B3.1 - Dados experimentais da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Tempo (s)	Massa total de óleo (g)		
	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio
0	0	0	0
10	0,5363	0,785	0,8844
20	1,5376	2,1813	2,4182
40	3,8372	4,463	4,4033
60	6,2135	5,9424	6,0551
90	8,6814	7,6745	7,4533
120	9,7768	9,067	8,0047
150	9,9201	10,0513	8,3866
180	9,9371	10,2167	8,6028

P = 200 bar; 50 °C.

Tabela B3.2 - Dados experimentais da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Tempo (s)	Massa total de óleo (g)
	1º Ensaio
0	0
10	0,441
20	0,9817
40	1,7822
60	2,8209
90	4,0057
120	5,2236
150	6,329
180	7,3701